

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 1 号

BULLETIN
OF
THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE
OF
ENVIRONMENTAL SCIENCES

No.1 2009

兵庫県環境研究センター紀要第 1 号

2010.3



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1号 目次

原 著

Influence of the increase in the number of survey sites on the analysis of the air temperature distribution
(阪神地域における気温分布評価における測定局数の影響)
Masahide AIKAWA and Takatoshi HIRAKI 1

ノ ー ト

底質中におけるベノミルの分析法
吉田光方子，森口祐三，松村千里，中野 武 7

兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について
竹峰秀祐，吉田光方子，松村千里，鈴木元治，鶴川正寛，中野 武 12

大阪湾の底層溶存酸素濃度の変遷
宮崎 一 20

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
仲川直子，金澤良昭，梅本 諭，上村育代 25

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の構造特性及び分子量分布特性について
仲川直子，金澤良昭，梅本 諭，上村育代 31



資 料

兵庫県における PM_{2.5} 汚染の実態把握調査 (2)

中坪良平, 平木隆年 37

兵庫県における春季の大気粉じん中金属成分の経日変化

藤原拓洋, 平木隆年 45

パッシブサンプラーによる大気中 NH₃ 濃度測定における誤差要因

堀江洋佑, 藍川昌秀, 平木隆年 51



**BULLETIN OF THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE OF
ENVIRONMENTAL SCIENCES**

No. 1 CONTENTS

Original

- Influence of the increase in the number of survey sites on the analysis of the air temperature distribution
Masahide AIKAWA and Takatoshi HIRAKI 1

Notes

- Analysis of the Benomyl in Sediment Samples
Mihoko YOSHIDA, Yuzo MORIGUCHI, Chisato MATSUMURA
and Takeshi NAKANO 7

- Contamination of Perfluorinated Organic Compounds in the river and the sea of Hyogo Prefecture
Shusuke TAKEMINE, Mihoko YOSHIDA, Chisato MATSUMURA,
Motoharu SUZUKI, Masahiro TSURUKAWA and Takeshi NAKANO 12

- Changes of Dissolved Oxygen in the Bottom water in Osaka Bay
Hajime MIYAZAKI 20

- Changes of Characteristic of Organic Matters in Surface Water at Osaka Bay before and after Biodegradation
Naoko NAKAGAWA, Yoshiaki KANAZAWA, Satoshi UMEMOTO
and Ikuyo KAMIMURA 25

- Characteristics of Structure and Molecular Weight Distribution of Refractory Dissolved Organic Matter in Surface Water at Osaka Bay in Comparison with Dissolved Organic Matter from Inland
Naoko NAKAGAWA, Yoshiaki KANAZAWA, Satoshi UMEMOTO
and Ikuyo KAMIMURA 31



Reports

Investigation of the Actual Condition concerning PM_{2.5} Air Pollution
in Hyogo Prefecture (2)

Ryouhei NAKATSUBO and Takatoshi HIRAKI 37

Daily Change of Metal Concentrations in Airborne Particulates in Spring
in Hyogo Prefecture

Takuhiro FUJIWARA and Takatoshi HIRAKI 45

Factors to control precision in measuring ambient NH₃ concentration
by Ogawa passive sampler

Yousuke HORIE, Masahide AIKAWA and Takatoshi HIRAKI 51



[Original]

Influence of the increase in the number of survey sites on the analysis of the air temperature distribution

Masahide AIKAWA¹, Takatoshi HIRAKI¹

¹Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences

3-1-27 Yikihira-ho, Suma-ku, Kobe, Hyogo, 654-0037 Japan

阪神地域における気温分布評価における測定局数の影響

藍川 昌秀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)

Data sets of the air temperature measured at 18 and 22 sites were examined from the viewpoint of the influence of the difference in the number of sites on the evaluation of the air temperature distribution. The findings are summarized as follows:

The seasonal variation due to the difference of the number of sites was smaller in December than in August. The smaller variation was more notable in the air temperature distribution estimated by the air temperature corrected by the altitude of the site. Accordingly, the most accurate estimation of the air temperature distribution can be achieved with a data set corrected by the altitude in December. In conclusion, the air temperature distribution could be estimated and evaluated using fewer survey sites with less variation in the winter by correcting the air temperature by the altitude, while it is necessary to establish more survey sites for more precise estimation and evaluation of the air temperature distribution in the summer.

I INTRODUCTION

The thermal environment in urban areas has become severe for humans due to the urban heat island phenomenon. The urban heat island phenomenon has been studied worldwide with the objective of limiting thermal pollution in urban areas¹⁻⁶⁾. The Hyogo Prefectural Government of Japan established an action plan for the heat island phenomenon and constructed a new monitoring network in July 2005 to measure the air temperature for the verification of the effects of the action plan. The action plan aims to mitigate the heat island phenomenon by decreasing artificial waste heat, improving the urban earth's surface, reshaping the urban form, and changing people's lifestyle. Aikawa *et al.*⁷⁾ thoroughly analyzed the data sets

obtained in the new monitoring network and clearly defined the growing heat island phenomenon in the area. Furthermore, Aikawa *et al.*⁸⁻¹⁰⁾ studied the air temperature distribution and clarified the severe thermal conditions in the inland area. The monitoring network was constructed in 2005, as described above. Based on the evaluation/review of the monitoring results, the monitoring network was reconstructed to understand the air temperature distribution more clearly and with less bias and/or error. In the reconstruction, some new survey sites were established on the originally planned network. In the present study, the effect of the newly established sites on the evaluation of the air temperature distribution was examined. The findings are reported below.

II METHODS

1 Air temperature measurement

The air temperature was first measured at 18 sites located within the 10 x 15-km region in Hyogo Prefecture from July 2005. Four sites were then added within the same area; as a result, the air temperature was measured at 22 sites from May 2007 (Fig. 1). The area is between Osaka City (population density: 2,634,000/ 222 km²) and Kobe City (population density: 1,520,000/ 551 km²). The southern area is characterized by intensive industrial development and dense population, which categorize it as an urban area. In contrast, urbanization has been progressing rapidly in the northern areas, which include satellite cities of Osaka and Kobe Cities ¹¹⁾. The air temperature was measured using a thermometer (Thermo Recorder TR-52, TandD Corporation, Nagano, Japan) calibrated with a thermostat bath at two temperatures, 5 and 35°C. The measurement resolution was 0.1°C. The measurement accuracy was $\pm 0.3^\circ\text{C}$. The thermometer was installed in a naturally ventilated thermometer shelter (about 1.5 m above the ground in principle). The air temperature was measured at the survey site every 15 minutes, and hourly data measured on the hour were used for the evaluation. The air temperature measured in August and December 2007 was analyzed in the study.

2 Survey site characteristics

The present survey area can be classified into three categories: (1) the highly urbanized area along the coast, (2) the suburban area, primarily in the southern part of the study areas, and (3) the residential area being developed as satellite cities, primarily in the northern part of the study areas. This categorization is reported in detail elsewhere ^{10, 11)}.

3 Geographic information system

A geographic information system (ArcView) was used for the spatial analysis of the air temperature. An inverse distance-weighted method was employed to draw the distribution of the air temperature.

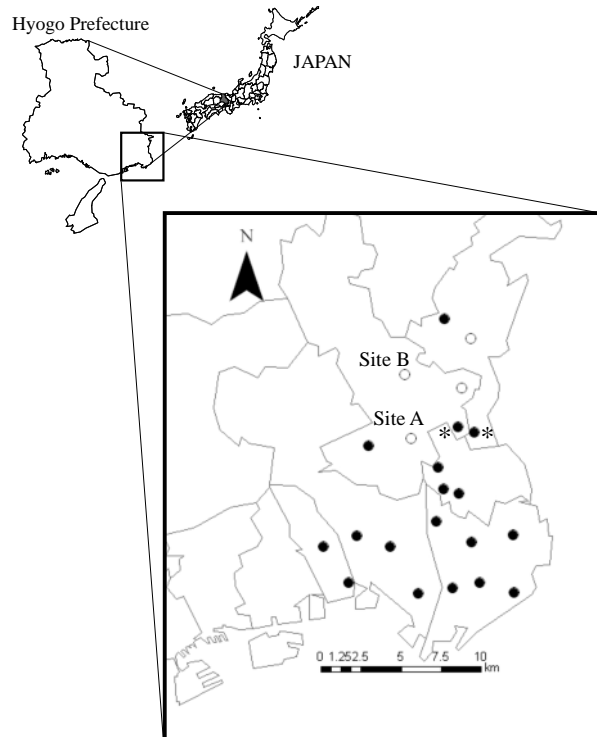


Fig.1 Location map of the survey site. The site marked by solid circle is from July 2005, and the site by open circle is from May 2007. The data in August 2007 at the site marked with * was missing.

4 Correction by the altitude

In the analysis of the air temperature distribution, the air temperature was corrected by the altitude of the sites and a temperature-lapse rate of 0.6°C/100 m. The temperature-lapse rate varied depending on the season and the period of time (daytime and nighttime). Therefore, it was difficult to reflect the variation of the temperature-lapse rate precisely. On the other hand, fog is frequently present at Mt. Rokko (summit: 931 m a.s.l), located next to the present study area ¹²⁻¹⁵⁾. The fog is frequently observed in the summer season and occasionally in the winter season ¹²⁻¹⁵⁾. Therefore, we employed 0.6°C/ 100 m because some sites are located at 200 m a.s.l or more.

5 Seasonal classification

There are typically four seasons in Japan: spring (March-May), summer (June-August), autumn (September-November), and winter (December-February); therefore, the air temperatures

measured in August and December were analyzed as representative of the summer and the winter, respectively, in the present study.

III RESULTS AND DISCUSSION

1 Air temperature distribution in August

1.1 Air temperature distribution without correction by altitude

Figure 2(a) and (b) shows the air temperature distribution based on the air temperature data without the correction by the altitude. Figure 2(a) is drawn for the data set of the 18 sites first established, and Fig. 2(b) is for that of the 22 sites presently operating. It should be noted that, in Fig. 2, the data at the two sites among the 18 sites first established were missing in August 2007; therefore, the data sets obtained at 16 and 20 sites are used in Fig. 2(a) and (b), respectively.

The distributions in the southern area were similar to each other; however, those in the northern area were different. This would be mainly due to the insufficient number of survey sites in the northern area.

1.2 Air temperature distribution after correction by altitude

Figure 3(a) and (b) shows the air temperature distribution on the basis of the air temperature data after the correction by the altitude. Figure 3(a) is drawn for the data set prepared for the 18 sites first established, and Fig. 3(b) is for that of the 22 sites presently operating. For the same reason as in Section 3.1.1, the data sets obtained at 16 and 20 sites are used in Fig. 3(a) and (b), respectively. The air temperature distributions in the northern area were different from each other in Fig. 3(a) and (b), while those in the southern area were similar to each other, as shown in Fig. 2(a) and (b). A notable difference was observed between the air temperatures at Sites A and B. The air temperature at Site B was relatively high in Fig. 3(b) but moderate in Fig. 2(b). The altitude of Site B was higher than those of other sites, which suggests that the altitude of the site may be an important factor to control the air temperature at Site B. On the other hand, the air temperature at Site A was considerably low in Fig. 3(b) but moderate in Fig. 2(b). The reason

for the air temperature at Site B would mainly be the altitude of the site; however, the reason for the low air temperature at Site A remains unidentified.

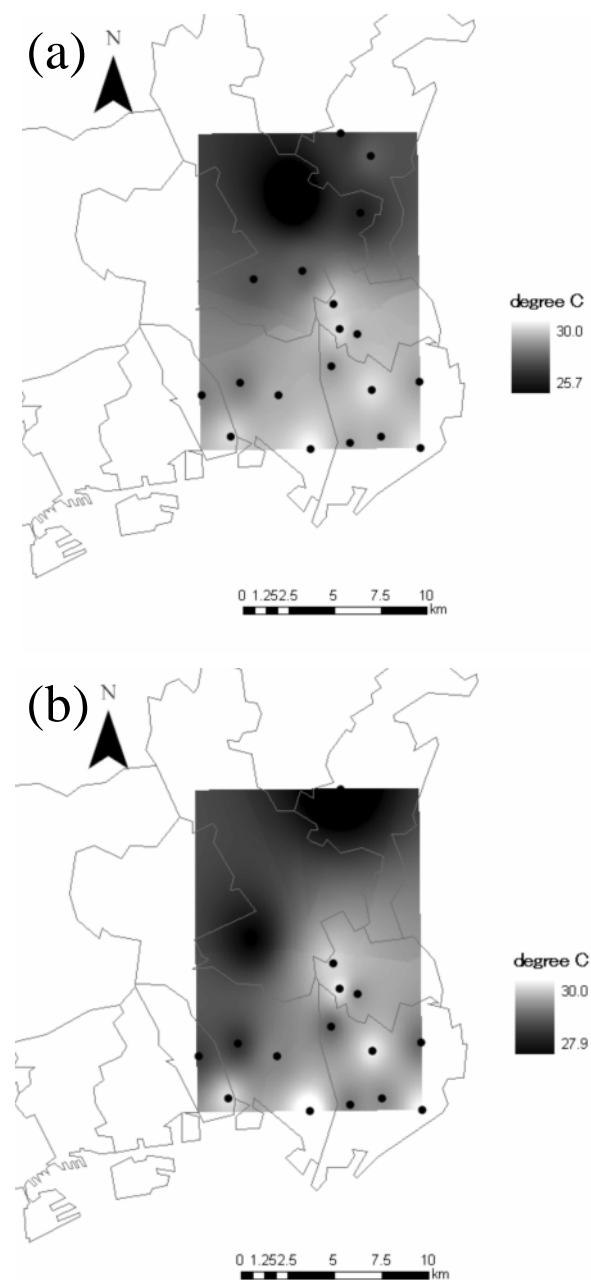


Fig.2 Air temperature distribution of August 2007 calculated by the monthly mean air temperature based on the dataset before adding the new sites (a) and after adding the new sites (b).

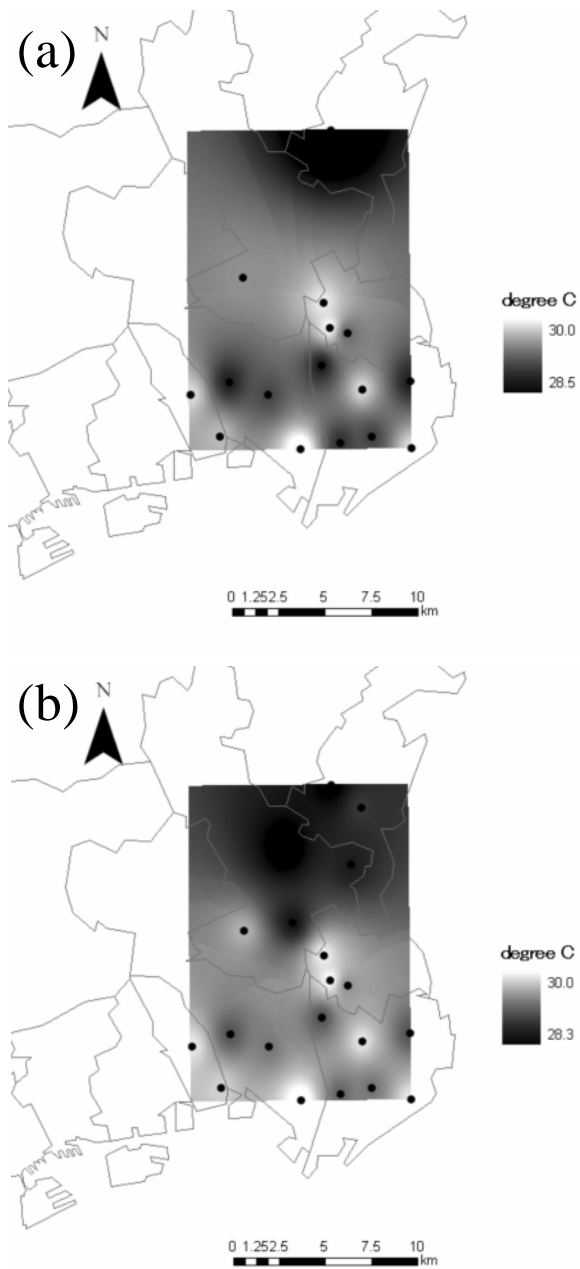


Fig.3 Air temperature distribution of August 2007 calculated by the monthly mean air temperature corrected by the altitude based on the dataset before adding the new sites (a) and after adding the new sites (b).

2 Air temperature distribution in December

2.1 Air temperature distribution without correction by altitude

Figure 4(a) and (b) shows the air temperature distribution based on the air temperature data without the correction by the altitude. Figure 4(a) is drawn for the data set of the 18 sites first established, and Fig.

4(b) is for that of the 22 sites presently operating. The variation in the air temperature distribution between Fig. 4(a) and (b) was small compared with the case of Figs. 2 and 3. This smaller variation was pronounced in the northern area.

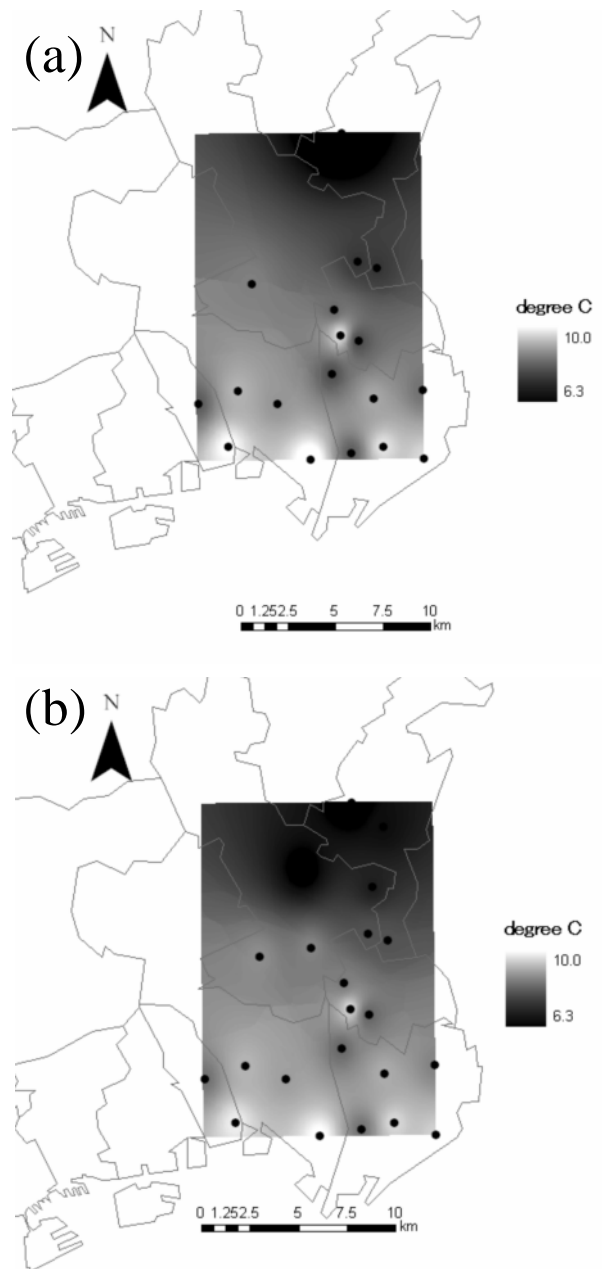


Fig.4 Air temperature distribution of December 2007 calculated by the monthly mean air temperature based on the dataset before adding the new sites (a) and after adding the new sites (b).

2.2 Air temperature distribution after correction by altitude

Figure 5(a) and (b) shows the air temperature distribution based on the air temperature data after the correction by the altitude. Figure 5(a) is drawn for the data set of the 18 sites first established, and Fig. 5(b) is for that of the 22 sites presently operating. The variation between Fig. 5(a) and (b) was smaller than those shown in Figs. 2, 3, and 4. Aikawa *et al.*¹⁶⁾ studied the evaluation methodology of the monthly highest and lowest air temperatures in a heat island phenomenon survey and clarified that the monthly highest air temperature in August reflected particular meteorological conditions relatively easily; on the other hand, the outlier hardly appeared in the monthly lowest air temperature in January. The smallest variation of the air temperature distribution in December coincides with the findings by Aikawa *et al.*¹⁶⁾. Accordingly, the air temperature distribution in December can be estimated with less variation even though the number of sites is limited when the air temperature is corrected by the altitude.

IV ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Professor Masakazu Moriyama of Kobe University for his support with the calibration of the thermometer.

REFERENCES

- 1) Oke TR. 1973. City size and the urban heat island. *Atmospheric Environment* **7**: 769-779.
- 2) Oke TR, Maxwell GB. 1975. Urban heat island dynamics in Montreal and Vancouver. *Atmospheric Environment* **9**: 191-200.
- 3) Gotoh T. 1993. Relation between heat islands and NO₂ pollution in some Japanese cities. *Atmospheric Environment* **27B**: 121-128.
- 4) Saitoh TS, Shimada T, Hoshi H. 1996. Modeling and simulation of the Tokyo urban heat island. *Atmospheric Environment* **30**: 3431-3442.
- 5) Yamashita S. 1996. Detailed structure of heat island phenomena from moving observations from electric tram-cars in metropolitan Tokyo. *Atmospheric Environment* **30**: 429-435.
- 6) Oke TR, Spronken-Smith RA, Jauregui E, Grimmond CSB. 1999. The energy balance of central Mexico City during the dry season. *Atmospheric Environment* **33**: 3919-3930.
- 7) Aikawa M, Hiraki T, Sumitomo S, Eiho J. 2006. Distribution and Variation of the Air

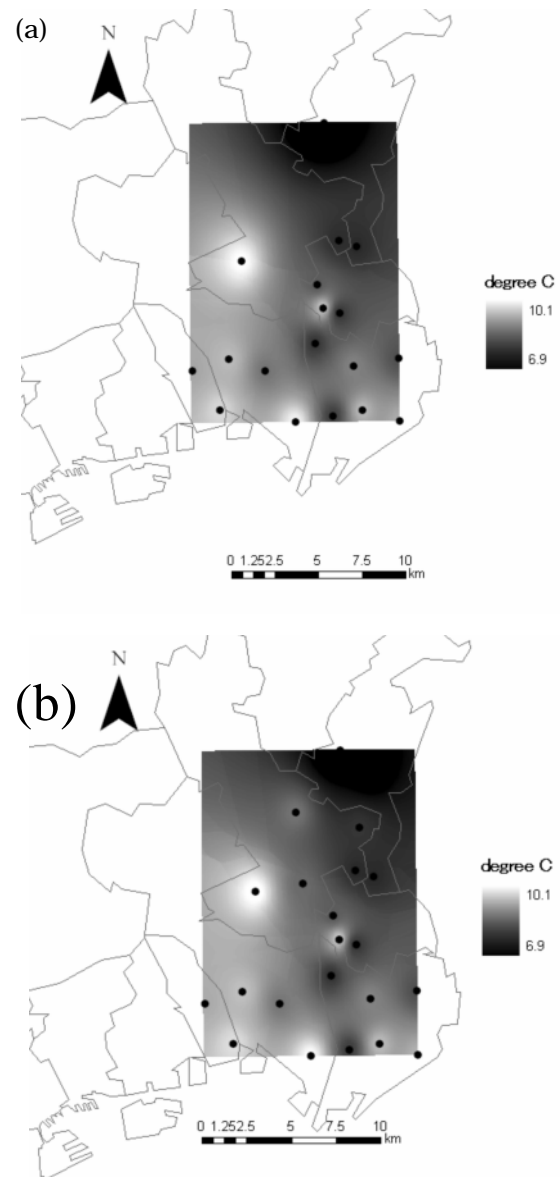


Fig.5 Air temperature distribution of December 2007 calculated by the monthly mean air temperature corrected by the altitude based on the dataset before adding the new sites (a) and after adding the new sites (b).

- Temperature from 1990 through 2003 in Urban Areas of Hyogo Prefecture from the aspect of Heat Island Phenomenon. *Bulletin of the Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences* **2**: 1-9.
- 8) Aikawa M, Hiraki T, Eiho J, Miyazaki H. 2007. Characteristic air temperature distributions observed in summer and winter in urban area in Japan. *Environmental monitoring and assessment* **131**: 255-265.
- 9) Aikawa M, Hiraki T, Eiho J. 2008. Summer air temperature distribution and thermal environment in urban areas of Japan. *Atmospheric Science Letters* **9**, 209-213.
- 10) Aikawa M, Hiraki T, Eiho J, Miyazaki H. 2008. Role of the wind in the control of the air temperature distribution. *Meteorology and Atmospheric Physics* **102**, 15-22.
- 11) Aikawa M, Hiraki T, Eiho J, Miyazaki H. 2008. Air Temperature Variation with Time and Thermally Evaluated Atmospheric Conditions correlated with Land Use Change in Urban Areas of Japan. *International Journal of Climatology* **28**: 789-795.
- 12) Aikawa M, Hiraki T, Shoga M, Tamaki M. 2001. Characteristics of fog water and precipitation collected at Mt. Rokko in Kobe. *Report of the Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science* **33**: 43-49.
- 13) Aikawa M, Hiraki T, Shoga M, Tamaki M. 2005. Chemistry of fog water collected in the Mt. Rokko area (Kobe City, Japan) between April 1997 and March 2001. *Water, Air and Soil Pollution* **160**: 373-393.
- 14) Aikawa M, Hiraki T, Shoga M, Tamaki M. 2005. Six-year trend and frequency distribution of the pH value of fog water collected on Mt. Rokko (Kobe City, Japan). *Bulletin of the Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences* **1**, 1-5.
- 15) Aikawa M, Hiraki T, Shoga M, Tamaki M, Sumitomo S. 2007. Seven-year trend of the time and seasonal dependence of fog water collected near an industrialized area in Japan. *Atmospheric Research* **83**: 1-9.
- 16) Aikawa M, Hiraki T, Eiho J. 2008. Evaluation methodology of monthly highest and lowest air temperatures in heat island phenomenon survey. *Atmospheric Science Letters* **9**, 222-225.

要 約

気温分布を評価する際に重要となる測定局数の違いが気温分布解析に及ぼす影響について考察した。その結果、測定局数 18 局に基づく気温分布と 22 局に基づく気温分布を比較すると、その差は夏季においてよりも冬季において小さく、その差は気温を測定地点の標高で補正すると小さくなった。従って、より精度の高い気温分布は夏季よりも冬季に、さらには気温を測定地点の標高で補正することにより得られる。このことから、気温分布は、冬季の気温を測定地点の標高で補正した場合に少ない誤差で評価できる一方、夏季においては、より正確な気温分布を見積もるにはより多くの測定地点を設ける必要があることが明らかとなった。

[ノート]

底質中におけるベノミルの分析法

吉田 光方¹ 森口 祐三¹ 松村 千里¹ 中野 武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 the Benomyl in Sediment Samples

Mihoko YOSHIDA¹ and Yuzo MORIGUCHI¹, Chisato MATSUMURA¹, Takeshi NAKANO¹

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

Analytical method using solvent extraction, solid-phase adsorption and LC/MS/MS-SRM for determination of benomyl in sediment has been established. 10ng MBC-*d*₃ is added as surrogate standard substance. Quantity of benomyl is determined referring MBC standard calibration curve because benomyl is hydrolyzed and converted to MBC. The recovery rate from benomyl additive sediment samples is 104%, and the method detection limit (MDL) is 0.32ng / g-dry, and method quantitation limit (MQL) is 0.83ng / g-dry. These experimental results are considered to be applicable for environmental sediment sample.

はじめに

近年、農薬は食料の安定生産のために不可欠なものとなり農耕地はもちろんのこと、病害虫駆除や景観維持の目的で、家庭内、山林や公園、ゴルフ場等あらゆる場所で散布されている。日本では平成 15 年 10 月～平成 16 年 9 月における国内での農薬出荷額は 3,603 億円、出荷数量は 283 千 t であり、そのなかで兵庫県は 57 億円、3,843 t を占めていた¹⁾。

また平成 16 年 9 月末時点において登録されている農薬は、殺虫剤 1,424 件、殺菌剤 1,093 件、除草剤 1,379 件を含む合計 4,781 件と膨大な数であり、その使用により環境中に広く拡散し、人体への影響が懸念されている。加えて環境ホルモンや POPs をはじめとする微量有害物質に農薬の占める割合は高く、「平成 10 年度環境ホルモン緊急全国一斉調査」の結果を踏まえ実施された「平成

12 年度農薬の環境動態調査」²⁾では、調査対象とした 9 物質のうち、水質から 7 物質、底質から 4 物質、水性生物（魚類）から 3 物質が検出される結果となった。なかでも水質調査結果で最も検出率の高かったカルベンダジム（以下 MBC と記す）は、殺菌剤として使用されるベノミルやチオファネートメチルが環境中で加水分解を受け生成される物質である。

この殺菌剤ベノミルは、正式名称が N-[1-(N-n-ブチルカルバモイル)-1H-2-ベンゾイミダゾリル]カルバミン酸メチル、魚毒性が B 類、PRTR 法では第 1 種指定化学物質に、水道水質管理目標設定項目では 0.02mg/L の基準が定められている農薬である。また、ベノミルは浸透性があり、土壌吸着係数は 1,910³⁾であることから、環境中での拡散過程で、土壌への移行や食物連鎖での生物濃縮も懸念される⁴⁾。

そこで、本研究ではベノミルの環境底質中での

存在状況を把握することを目的として、MBC を定量することで底質におけるベノミルの分析法を確立し、底質試料の分析を行ったので、その結果を報告する。

方法

1. 分析対象物質

ベノミル及びその分解物であり、環境中での分析対象とする MBC の構造式を Fig.1, 物理的性状を Table1 に示す。

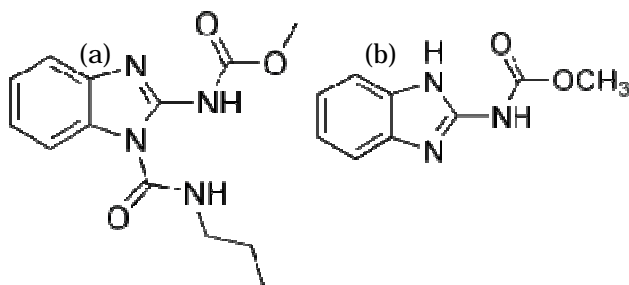


Fig.1 Benomyl(a) and MBC(b) structural formula

Table1 Physical property of Benomyl and MBC

	Benomyl	MBC
molecular formula	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂
molecular weight	290.3	191.2
melting point ()	140	307 - 312
vapor pressure (mmHg)	3.70E-09 (25)	-
aqueous solubility (mg/L)	3.8 (20)	28 (pH4) 8 (pH7) (20)
log Pow	2.12	1.49
soil adsorption constant	1910	-

2. 試料及び試薬

分析法の検討に使用した底質は、姫路沖で 2006 年から 2007 年の秋季に採取した後、湿泥の状態を冷蔵保存していたものを試料として用いた。含水率は概ね 50%程度であった。

採取方法については、環境省編集「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾における「試料の採取方法」及び「試料採取にあたっての留意事項」に従った。

ベノミル及び MBC の標準品は、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用を、サロゲート物質には、MBC の同位体である林純薬工業(株)製のカルベンダジム-d₃ (以下 MBC-d₃ と記す)を用いた。

アセトン、アセトニトリル、メタノールなどの有機溶剤は、残留農薬試験・PCB 分析用(5000 倍濃縮)の高純度のものを、その他塩酸などの試薬は、試薬特級もしくは残留農薬試験・PCB 分析用を用い、いずれも被験物質の測定を妨害しないことを確認した。

また、底質試料の抽出液の調製には、固相カートリッジ(Waters 製 PS-2)を使用した。

3. 分析手法及び前処理法

3.1 底質資料の前処理法

湿泥試料 20 g (含水率; 50%として乾泥量換算 10g 相当)を遠沈管に分取し、MBC-d₃を 10ng 添加し、1 mol/L 塩酸 0.5mL 加えた後、アセトン 50mL を加え、超音波、振とうを各 10 分行い溶媒抽出を行う。3000rpm で遠心分離後、アセトンを分取し、再度アセトン 50mL を加え同様の操作を行った後、分取した有機層をアセトン臭がなくなるまで、5mL 以下に濃縮する。

3.2 試料溶液の調製

濃縮したアセトンを精製水 500mL に加え混合し、PS-2 カートリッジに流速 15mL / 分で吸着させる。カートリッジに窒素ガスを約 20 分通気乾燥後、メタノールで溶出し、ターボバップで約 1mL に濃縮する。PS-2 カートリッジは、予めメタノール、精製水でコンディショニングを行っておく。

3.3 標準溶液の調製及び検量線の作成

標準物質及びサロゲート物質 MBC-d₃をそれぞれ 10 mg 正確にはかり取りアセトニトリルで 10 mL とし、1000 µg/mL の標準原液を作成する(冷蔵保存標準原液とする)。以下、適宜メタノールで希釈し、内標準を添加して低濃度標準液を調製する。

本報告の検量線は、MBC 標準液を濃度範囲 1 ~ 100 ng/mL, 内標準 MBC-d₃10 ng/mL に調製した標準液を用い作成した。

3.4 定量及び濃度の算出方法

試料液 10 µL を LC/MS/MS に注入し、対象物質 MBC のピーク面積と内標物質(サロゲート)MBC-d₃のピーク面積比からもとめた検量線により試料液中濃度を算出する。MS の検出には、SRM(Selected reaction monitoring)で特定のプレカーサーイオンから生成するプロダクトイオンのみを検出する

方法を用い、バックグラウンドノイズの低下による高感度分析を行った。

ベノミルは、環境中では加水分解を受け、そのほとんどが MBC として存在する⁶⁾。そのため、本報告において、ベノミルの濃度は、MBC の定量値を 1.52 倍(ベノミルの分子量を MBC の分子量で除した値)してベノミル濃度に換算する⁷⁾⁻¹¹⁾。

3.5 高速液体クロマトグラフ質量分析

分析には、LC; Agilent 1100, MS; Thermo LCQ の高速液体クロマトグラフ質量分析装置を使用し

Table2 Analytical condition for Benomyl and MBC with LC/MS/MS

LC condition			
Instrument	Agilent 1100		
Column	Ascentis C18 (Supelco 15 cm × 2.1 mm, 3 μm)		
Mobile Phase	A: Methanol		B: Purified water
Gradient	0	7 min A: 60	85 % B: 40 15 %
	7	20 min A: 85	85 % B: 15 15 %
	20	22 min A: 85	60 % B: 15 40 %
	22	30 min A: 60	60 % B: 40 40 %
Flow rate	0.2mL/min		
Column temp.	40		
Injection volume	10μL		
MSMS condition			
Instrument	Thermo LCQ		
Ionization Mode	ESI-positive		
Source temp.	260		
Cappillary voltage	8 V		
Relative Collision Energy	30 %		
	Precursor ion	Product ion	
	(m/z)		
Compound name	291	192	
Benomyl	192	160	
MBC	195	160	
MBC-d ₃			

た。カラムは、Supelco 社の Ascentis C18(長さ 15 cm 内径 2.1 mm, 3 μm)を使用した。その他測定条件は、Table2 に示す。

結果および考察

1. 標準物質の SRM クロマトグラム

Fig.2-1 にベノミル Fig.2-2 に MBC の標準物質の SRM クロマトグラムを示す。いずれも標準物質 20ng/mL, 内部標準物質 MBC-d₃10ng/mL のメタノール溶液を用いた。

ベノミル 20ng/mL は調製後すぐに測定すると、ベノミルのピークに加え、分解された MBC ピークが確認されるが、時間経過するにつれ、ベノミルのピークは確認できなくなり、全てが分解物の MBC のピークとして検出された。ベノミル 2ng/mL 程度の低濃度の標準物質では調製後すぐに測定しても、ベノミルのピークは検出されなかった。

MBC 20ng/mL の SRM クロマトグラムは、ベノミルのピークはみられず、MBC ピークのみが確認された。以上のことから、ベノミルの定量は MBC の検量線を作成して MBC の測定値を 1.52 倍してベノミル換算値とする方法とし、環境中で分解しきれずに存在するベノミルについては、SRM でピークを確認することとした。

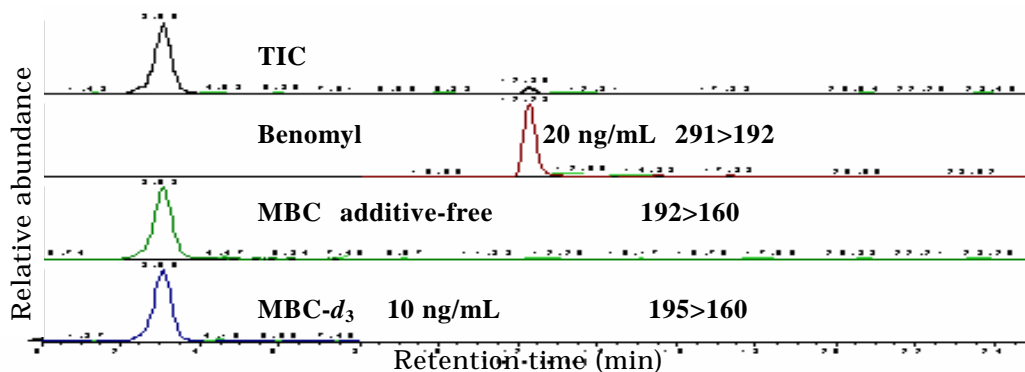


Fig.2-1 SRM chromatogram of Benomyl standard

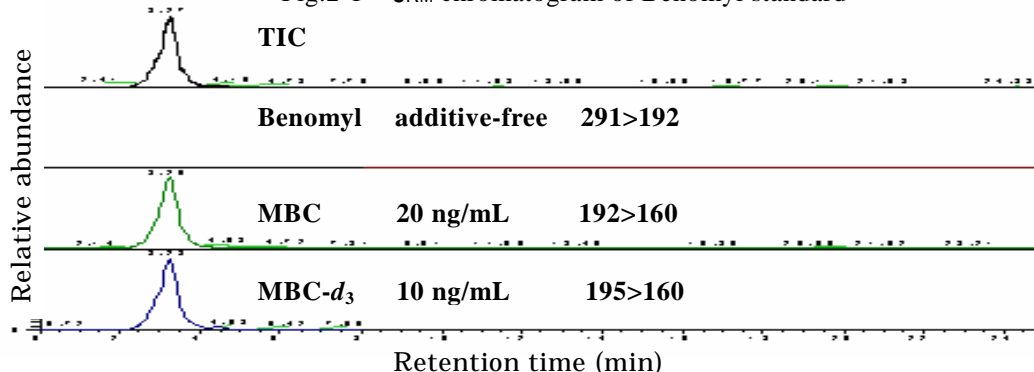


Fig.2-2 SRM chromatogram of MBC standard

2. 検出下限値及び定量下限値

前章の3.3.3の方法により、内部標準物質 MBC- d_3 との面積比から作成した検量線の一例を Fig.3 に示す。

検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) は、環境省編集「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾に従い、底質 10g(乾燥量換算)にベノミル 10ng を添加して MBC 標準の検量線で測定し、ベノミル濃度に換算することにより求めた。

その結果、MDL:0.32ng/g-dry MQL:0.83ng/g-dry の値が得られた。

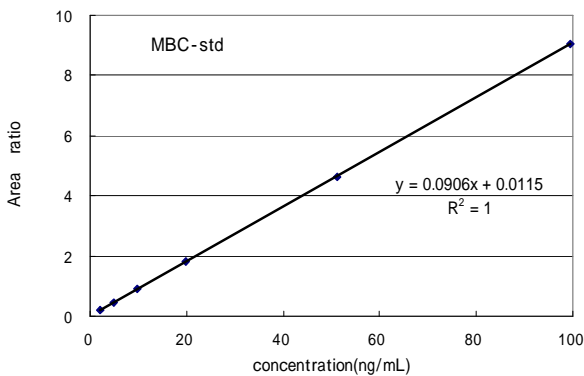


Fig.3 Standard curve of MBC

3. 添加回収試験

ベノミル 10ng を底質 10g (乾燥量換算) に同じように添加した7つのサンプルを 3.1 3.2 の方

法により調整、分析を行い、回収率及び変動係数を求めた。その結果、ベノミルの回収率は 104%、変動係数は 6.6%と良好な値が得られた。

4. 環境試料への適用

姫路沖底質のベノミル測定結果を Fig.4-1 に示す。この SRM クロマトグラムの試験溶液には、測定時に内部標準物質 MBC- d_3 以外の添加物質はなかったが、分析対象物質の MBC が標準物質と同じ保持時間に検出され、ベノミルに換算し 0.52 ng/g が検出された。一方、ベノミルの保持時間にピークは検出されなかった。

底質 10g にベノミルを 1000ng 添加し上記の環境試料と同様の操作を行った測定結果を Fig.4-2 に示す。この SRM クロマトグラムの試験溶液には、Fig.4-1 と同等の MBC が存在するが、それに加えてベノミルから分解された MBC が上乘せされたピークが検出された。一方で、添加したベノミルは保持時間にピークは検出されず、全てが MBC に分解されたものと考えられた。

結 論

本法において、溶媒抽出、固相吸着を用い底質中に存在するベノミルの微量分析を行う手法の検討を行い、以下の結果を得た。

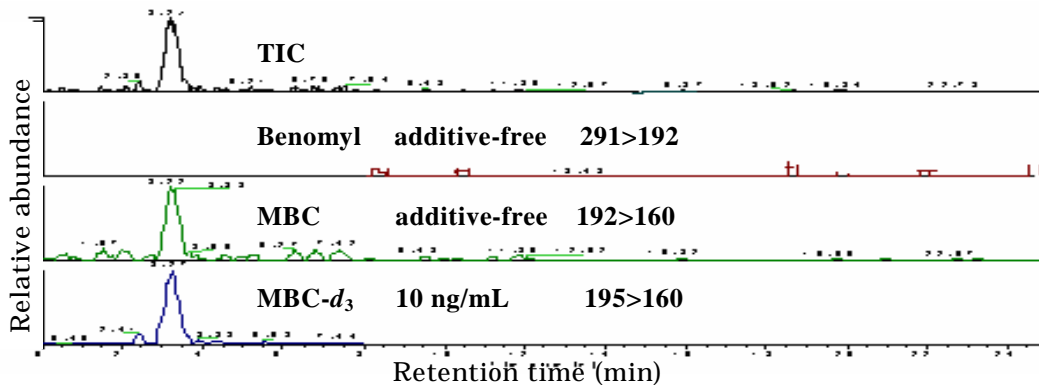


Fig.4-1 SRM chromatogram of sediment

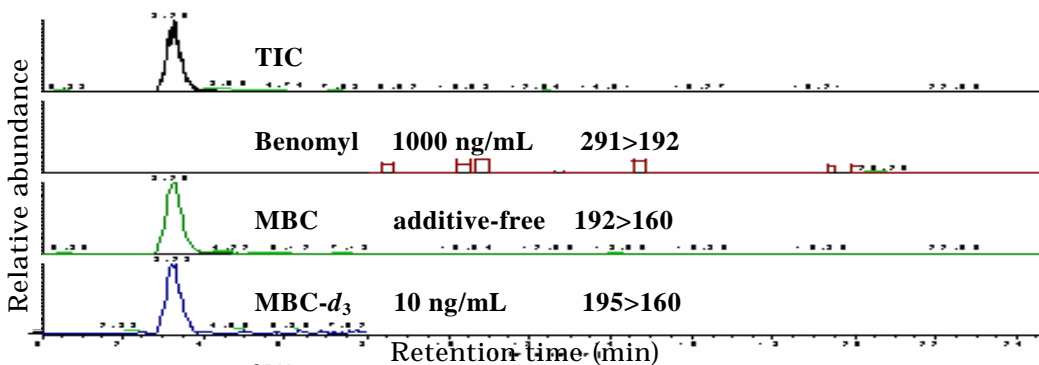


Fig.4-2 SRM chromatogram of sediment 1000ng/mL benomyl - added

ベノミル及びMBCは、メタノール、精製水のグラジエントにより、3.3分及び12.2分の保持時間でピークは良好に分離され、本法で示した測定条件で分析可能であることが確認された。

ベノミルの定量には、その分解物であるMBCの検量線を用い、MBCの定量値をベノミルの分子量をMBCの分子量で除した値；1.52倍してベノミル濃度に換算した。

底質試料の分析には内部標準物質MBC- d_3 を添加し、標準物質との面積比から濃度を算出した。その結果、MDLは0.32ng/g-dry、MQLは0.83ng/g-dryと環境試料へ適用可能な低濃度レベルが得られた。

底質試料にベノミル10ng添加した回収試験（底質試料濃度1 μ g/kg-dry）では、回収率104%、変動係数6.6%であった。

環境底質試料を分析したSRMクロマトグラムには、夾雑物の影響は見られず0.52 ng/g-dryのベノミルが検出された。

以上の結果から、MBCから換算する底質試料のベノミルの分析法を確立し、環境試料でのベノミルを定量した。

本法では、ベノミルが分解されMBCになることを前提として分析法を確立したため、分解しきれず残存するベノミルについてはピークの確認は保持時間によって行うが、定量については未検討である。また、MBCの由来までは突き止められないため、検出されたMBCは全てベノミル由来として全量をベノミルに換算する手法としている点の注意が必要である。

文 献

- 1) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課・植物防疫課監修：農薬要覧-2005-，p1-3，132-139，206-209，263-275，470，日本植物防疫協会，東京(2005)
- 2) 環境省環境管理局水環境部土壌環境課農薬環境管理室：平成12年度農薬の環境動態調査の結果について
<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1302/mat03.pdf>（参照 2009.10.1）
- 3) 鍬塚昭三・山本広基著：土壌中における農薬の挙動 農薬の吸着と移動，土と農薬(社)，日本植物防疫協会発行，pp87（1998）
- 4) SISLER H D :Biodegradation of agricultural fungicides , 323-355 , PB Rep. , USA Univ. Maryland(1982)
- 5) 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実施の手引き（平成17年度版）平成18年3月(2006)
- 6) SINGH R P, BRINDLE I D :Kinetic study of the decomposition of methyl [1-(butylcarbamoyl)-1H-benzimidazol-2-yl] carbamate(benomyl) to methyl 1H-benzimidazol-2-ylcarbamate(MBC). J Agric Food Chem , 38(8) , 1758-1762 (1990)
- 7) 平生進吾, 渡辺正敏：LC/MSによるベノミルの分析法検討．名古屋市環境科学研究所報，38，47-51(2009)
- 8) 渡辺正敏ら：LC/MSによる化学物質分析法の基礎的研究(40)．第18回環境化学討論会講演要旨集，822-823(2009)
- 9) 酒井奈穂子, 高野伊知郎：HPLCによる農産物中のカルベンダジム,チオファネートメチル及びベノミルの分析．東京都健康安全研究センター研究年報，56，157-160(2006)
- 10) 古川浩司, 河野一之：LC/MSを用いた内分泌攪乱化学物質分析法の検討-メソミル・ベノミルの同時一斉分析法．三重県環境保全事業団研究報告，9，101-105(2003)
- 11) 上村仁, 節田節子：LC-MS/MSを用いた水中のベノミルの高感度分析．神奈川県衛生研究所研究報告，29，36-38(1999)

[ノート]

兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について

竹峰 秀祐 吉田 光方子 松村 千里 鈴木 元治 鶴川 正寛 中野 武

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)

Contamination of Perfluorinated Organic Compounds in the river and the sea of Hyogo Prefecture

Shusuke TAKEMINE, Mihoko YOSHIDA, Chisato MATSUMURA, Motoharu SUZUKI, Masahiro TSURUKAWA, and Takeshi NAKANO¹

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

本研究では、兵庫県下の有機フッ素化合物の汚染実態を把握するため、2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点において、PFOS・PFOAに加え鎖長の異なる同族体を分析対象として調査を行った。

その結果、河川においてはPFOSの濃度範囲は<1~49ng/L, PFOAは<1~470ng/Lであった。海域においてはPFOSの濃度範囲は<1~4.8ng/L, PFOA<1~62ng/Lであった。また、有機フッ素樹脂メーカー工場の下流の辰巳橋において、PFOAより炭素鎖の短い代替物質のPFHxAが6200ng/Lで検出された。海域の調査地点では、PFHxA濃度が大阪湾では22ng/L~670ng/L, 播磨灘では<1~36ng/Lと違いが出た。また、海域の各調査地点のPFHxA濃度と大阪湾奥の神崎川河口からの距離には負の相関関係が見られ、河口からの距離が遠くなるにつれて濃度が減少する傾向にあった。従って、海域のPFHxA汚染には大阪湾奥からの寄与が大きいことが示唆された。

はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA: Perfluoro octanoic acids)とペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS: Perfluorooctane sulfonate)に代表される有機フッ素化合物(PFCs: Perfluorinated organic compounds)は、撥水性、撥油性、界面活性、化学的安定性及び熱安定性など優れた性質を有し、様々な用途に大量に用いられてきた¹⁾。しかし近年の研究で、PFOS・PFOAは高い環境残留性を持ち、世界各地で生物中²⁻⁴⁾、ヒト体内で蓄積していることが確認された⁵⁻⁶⁾。そして、PFOS・PFOAのヒトへのリスクについては調査段階ではあるものの、発ガン性や様々なリスクを示唆する報告が出ている⁷⁻⁹⁾。これらのような調査結果等か

ら、平成21年5月にPFOSはストックホルム条約(POPs条約)の規制対象物質となった¹⁰⁾。今後は日本でもPFOSをはじめとしたPFCsの規制の強化が見込まれる。

日本の汚染状況として、京阪神間でヒトや環境中でPFOA汚染があることが確認され¹¹⁻¹²⁾、兵庫県でもPFOS・PFOAの汚染動向について調査を行ってきた。しかし、近年ではメーカーがPFOS・PFOAの自主的な削減を開始しており、より炭素鎖の短い同族体を代替物質として用いている。今後は環境中でPFCsの検出パターンが変化することが予想され、代替物質と考えられる化合物についてもモニタリングをしていく必要がある。また、PFCsは炭素鎖の長いほど生物蓄積性が高くなると報告¹³⁾されているが、兵庫県下の環境中の調査

は進んでいない。

PFOS・PFOAは水溶性の物質であり¹⁴⁻¹⁵⁾, それらの同族体も同様の特性を示し, 水を媒体として汚染が広がりやすい。従って, PFCsの汚染実態を把握するためには, 環境水中の濃度を調査することが有効である。

そこで本研究では, 兵庫県下のPFCs汚染実態を把握するため, 2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点においてPFOS・PFOAに加え, 鎖長の異なる同族体を分析対象として調査を行った。また, 河川のPFCs濃度と流量から負荷量を推定し, 汚染の量的な評価を試みた。そして, 海域のPFCs濃度の空間的な分布特性から, 発生源からの影響についての考察も試みた。

方法

1. 分析対象化合物

PFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs: Perfluoroalkyl sulfonates)及びPFOAを含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs: Perfluorocarboxylic acid)を対象として分析を行った。分析対象としたPFCsをTable 1に示す。

Table 1 Target PFCs

Name	Acronym	Formula
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	$CF_3(CF_2)_9SO_3H$
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	$CF_3(CF_2)_3COOH$
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	$CF_3(CF_2)_4COOH$
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$CF_3(CF_2)_5COOH$
Perfluorooctanoic acid	PFOA	$CF_3(CF_2)_6COOH$
Perfluorononanoic acid	PFNA	$CF_3(CF_2)_7COOH$
Perfluorodecanoic acid	PFDA	$CF_3(CF_2)_8COOH$
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	$CF_3(CF_2)_9COOH$
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	$CF_3(CF_2)_{10}COOH$
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	$CF_3(CF_2)_{11}COOH$
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	$CF_3(CF_2)_{12}COOH$

2. 試料採取

河川および海域の試料採取地点と地点番号をFig. 1に示す。試料採取には金属製のバケツを用い, 表層水を採取した。採取した試料は, あらかじめメタノールで洗浄した密栓式のガラス瓶に入れ, 分析を行うまで冷蔵保存した。河川水試料・海水試料の採取時期は2009年7月～8月とした。

3. 試薬及び標準液

メタノールは和光社製のLC/MS用を用い, 精製水は超純水製造装置(ミリポア社製, Simpli Lab)を用いて精製した水(>18MQ-CM)を使用した。固相カートリッジにはpresep C agri(short)(和光社製)を使用した。標準液としてPFCs混合品(Wellinton社製, PFAC-MXB), クリーンアップスパイクとしてPFCs安定同位体混合品(Wellinton社製, MPFAC-MXA), シリンジスパイクとして¹³C₈PFOA(CIL社製)を用いた。

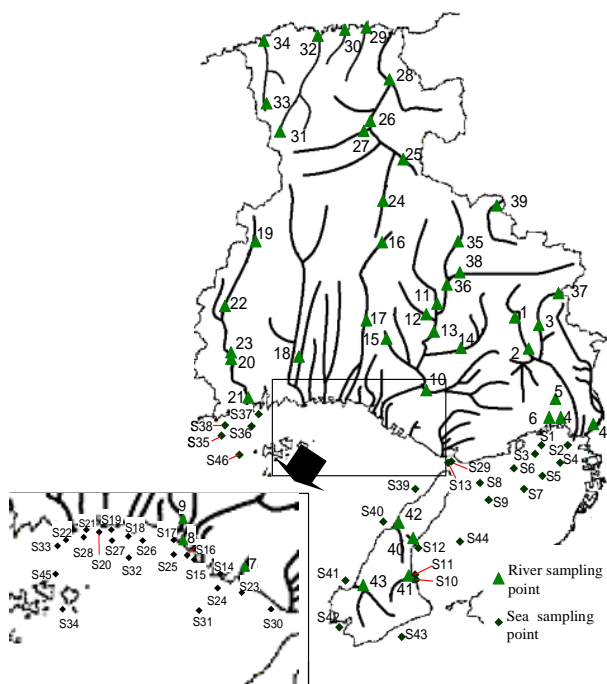


Fig. 1 Sampling points of river water and sea water.

4. 試料の前処理

平成14年度化学物質分析法開発調査報告書¹⁶⁾を参考に試料の前処理を行った

採取した試料を分取し, MPFAC-MXBを添加したのち, 固相カートリッジに10mL/minで通液させた。試料量は100mL～200mLとした。通液終了後, 試料を採取した容器の壁面を10mLの精製水で洗浄し, 洗浄液を固相カートリッジに再度通液させた。固相カートリッジにシリンジで空気を20mL程度送り間隙水を取り除いた後, メタノール2mLで溶出した。溶出液は窒素吹きつけで1mLに濃縮し, ¹³C₈PFOAを添加したものを分析試料とした。

5. LC/MS/MSの分析条件

分析には LC/MS/MS(ACQUITY UPLC / ACQUITY UPLC TQD)を用いた．分析条件を Table 2に示す．

Table 2 LC/MS/MS conditions

LC conditions		
Instrument	ACQUITY UPLC (waters)	
Column	UPLC BEH C18 2.1×50mm	
Retention gap Column	UPLC BEH C18 2.1×100mm	
Mobile Phase	A : 10mM Ammonium Acetate aq B : Acetonitrile	
Gradient	0.0 9.0min	B : 1 95%
	9.0 9.1	B : 95 1%
Flow rate	0.3 mL/min	
Column temp.	50	
Injection volume	5µL	
MS conditions		
Instrument	ACQUITY TQD (waters)	
Ionization Mode	ESI(-)	
Source temp	120	
Desolvation temp	300	
Capillary voltage	2 kV	
Cone gas flow	20 L/Hr	
Desolvation gas flow	800 L/Hr	
Collision Gas Flow	0.1 mL/Min	
	Quantification ion	Confirmation ion
	[m/z]	[m/z]
PFBS	: 299.00 > 79.90	299.00 > 98.90
PFHxS	: 399.00 > 79.90	399.00 > 98.80
PFOS	: 499.00 > 79.90	499.00 > 98.90
PFDS	: 599.00 > 79.90	599.00 > 98.90
MPFHxS	: 403.00 > 83.90	403.00 > 103.00
MPFOS	: 503.00 > 79.90	503.00 > 99.00
PFBA	: 213.00 > 169.00	
PFPeA	: 263.00 > 219.00	
PFHxA	: 313.00 > 269.00	313.00 > 118.90
PFHpA	: 363.00 > 318.90	363.00 > 169.00
PFOA	: 413.00 > 368.90	413.00 > 169.00
PFNA	: 463.00 > 418.90	463.00 > 169.00
PFDA	: 513.00 > 468.90	513.00 > 219.00
PFUnDA	: 563.00 > 518.80	563.00 > 269.00
PFDODA	: 613.00 > 568.90	613.00 > 168.90
PFTeDA	: 663.00 > 618.80	663.00 > 169.00
PFTeDA	: 713.00 > 668.70	713.00 > 169.00
MPFBA	: 217.00 > 172.00	
MPFHxA	: 315.00 > 270.00	
MPFOA	: 417.00 > 371.90	
MPFNA	: 467.00 > 422.90	
MPFDA	: 515.00 > 469.80	515.00 > 219.00
MPFUnDA	: 565.00 > 519.80	565.00 > 269.60
MPFDODA	: 615.00 > 569.90	615.00 > 269.50
¹³ C ₈ PFOA	: 413.00 > 368.90	

Clean up spike
Syringe spike

6. 操作ブランク試験

精製水を用いて前処理と同様の操作を行い，ブランク試験を行った．

7. 河川 PFCs 負荷量の推定

調査地点の総PFCs濃度と平成20年度の年平均流量との積からPFCs負荷量を推定した．地点44は，兵庫県で流量を測定していないため，平成19年度の大阪府調査結果²²⁾を引用した．

8. 海域のPFCs濃度の空間分布特性の解析

神崎川河口の平面直角座標を基点とし，基点か

ら各調査地点のユークリッド距離を計算した．そして，各調査地点の PFCs 濃度と基点からの距離をプロットした．

結果および考察

1. 河川のPFCs濃度調査結果

定量下限値は全化合物とも<1ng/Lとした．分析対象化合物のブランク値は検出下限値未満であった．

河川のPFCs濃度の調査結果をTable 3に示す．PFOSの濃度は<1~49ng/L，PFOAの濃度は<1~470ng/Lの範囲であった．参考値として，日本国内の河川を調査したSaitoらの結果¹¹⁾ではPFOS:0.24~52.6ng/L，PFOA:0.1~67000ng/Lの濃度範囲であり，国立環境研究の結果¹⁷⁾ではPFOS:0.2~416.3ng/L，PFOA:0.2~189ng/Lの濃度範囲である．今回の調査結果はそれら調査結果の濃度の範囲内である．また，検出状況として44地点中，PFOSについては1地点で検出され，PFOAは18地点で検出された．そして，PFOS・PFOA以外の他の化合物の検出状況としては，PFHxA，PFHpA，PFNA，PFDA及びPFUnDAが検出された．

1.1 調査地点44について

地点44では高濃度のPFHxAが検出された．これは神崎川上流部に存在する有機フッ素樹脂メーカー（大阪府）がPFOAから有害性が低いと考えられている炭素鎖の短いPFCAsの使用に転換しており¹⁸⁾，それを反映した結果と考える．また，辰巳橋では前年の調査結果と比べてPFOAの濃度の変動があった．筆者らが行った2008年2月の同一地点での調査結果では170ng/L¹⁹⁾，今回の調査結果は470ng/Lであり，前回の結果と比べると上昇している．上流部の大阪府の調査結果¹⁹⁾でも，2008年度から比べて2009年度の調査ではPFOA濃度が上昇しており，傾向が一致している．しかし，現段階では一時的な負荷量の変化か，もしくは増加傾向にあるかは判断が難しい．今後も継続して調査を続ける必要がある．

1.2 調査地点8について

地点8では，PFOAより長鎖のPFCAsが検出され，他の地点と比べてPFCAs濃度パターンが大きく異なった．何らかの特異的な発生源が寄与しているものとする．前述したとおり，PFCAsは炭素鎖が長いほど生物蓄積性が高くなるため，

Table 3 Concentration of PFCs in River water samples and Loading amount of PFCs at sampling points

Point NO.	Sampling point	Concentration[ng/L]																	Annually-averaged flow rate [m ³ /sec]		Loading amount of PFCs [µg/sec]	
		PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFODDA	PFTriDA	PFTeDA	ΣPFCs						
1	Ohashi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.16	1.2	-	
2	Sanda br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.9	2.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.16	1.3	8.6	
3	Kobe ryousui kansokuchi	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.16	0.8	-	
4	miyagawa br.	<1	<1	49	<1	<1	<1	<1	<1	49	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.057	98	5.6	
5	Jyousuigen syusukou	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.2	-	-	
6	(ashiya river)																					
6	Narihira br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.16	7.8	1.2	
7	Nozoe br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	29	6.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.16	36	5.7	
8	Chidori br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	310	52	100	87	<1	<1	<1	<1	<1	1.9	560	1100	
9	Higasa	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.3	4.2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.2	8.5	19	
10	hodoukyou	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.2	8.5	19	
10	Mitokawa br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.5	7.5	19	
11	Kasuga br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.3	-	-	
12	Iwai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.6	12	19	
13	Heian br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.39	-	-	
14	Eizoku br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.95	-	-	
15	Hoto br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.32	1.7	0.54	
16	Mavumi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.6	-	-	
17	Kanzaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.1	-	-	
18	Nakai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.92	-	-	
19	Muro br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.7	-	-	
20	Kumami br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.9	-	-	
21	Sakoshi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8.1	2.8	23	
22	Sakata br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	1.5	2.6	
23	kenbu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.6	-	-	
24	Tatagai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.8	-	-	
25	Tamaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	-	-	
26	Kamioda br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	56	-	-	
27	Suwa br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15	-	-	
28	Tenjin br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.7	-	-	
29	Takeo shin br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.4	-	-	
30	Sadu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.9	-	-	
31	Hosono br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.6	-	-	
32	Yura br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	20	-	-	
33	Hanakuchi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	-	-	
34	Kiyonmi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	12	-	-	
35	Nishiki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.8	-	-	
36	Ihara br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.4	18	61	
37	Sakashita br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.37	2.4	0.89	
38	Yamazaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.1	1.4	13	
39	Hirota br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.9	5.6	22	
40	Shidu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	52	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.15	52	7.8	
41	Ushio br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.8	22	110	
42	Jyousuigen syusukou	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	20	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.11	20	2.2	
43	(gunke river)																					
43	Wakita br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.24	5.7	1.4	
44	Tatsumi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6200	6200	100	87	<1	<1	<1	<1	<1	46	6700	310000	
	Max	-	-	49	-	-	-	6200	-	6.9	2	2	18	6	1	1	1	-	56	6700	310000	
	Detected number	0	0	1	0	0	0	2	2	2	2	2	6	1	1	1	0	0	0	0	0	0

今後は生物なども含めた周辺環境の詳細調査を行う必要があると考える。

1.3 調査地点4について

地点4では、調査地点中で唯一PFOSが検出された。過去の調査結果でもPFOSが検出されており、

著者らが原因についての調査を行った²¹⁾。その結果、サンプリング地点より上部の宮川に流入する雨水溝が原因ということが分かった。現在もその汚染が続いているものとする。

2. 河川PFCs負荷量の推定結果

推定した負荷量をTable3に示す。推定したPFCs負荷量は地点44が最も大きかった。次に負荷量が大きかったのは地点8である。PFCs発生源は未確認であり、今後追跡調査の必要があるものとする。

PFOSが検出された地点4では流量が少ないため、負荷量は小さく算出された。

3. 海域のPFCs濃度調査結果

海域のPFOS・PFOA濃度調査結果をTable4に示す。検出された化合物はPFOS, PFHxA, PFOA及びPFNAであった。

PFOS・PFOAの検出状況として、PFOSが46地点中1地点で検出された。そして、PFOAは45地点から検出された。低濃度 (<1ng/L ~ 62ng/L) ではあるもののPFOAの汚染が広範囲の海域に広がっていることが示唆された。また、大阪湾内の海域でPFHxAが比較的高濃度 (22ng/L ~ 760ng/L) で検出された。それに対して播磨灘では比較的低濃度であった (<1 ~ 36ng/L)。

4. 海域のPFCs濃度の空間分布特性

PFHxA濃度およびPFOA濃度と神崎川河口の基点からの距離をプロットした図をFig. 2とFig. 3に示す。

4.1 PFHxA濃度と基点からの距離

PFHxAは濃度と基点からの距離の間に指数関数的な負の相関が見られ、濃度が距離とともに減少していることが分かった。従って、大阪湾奥からの汚染が海域のPFHxAの汚染に大きく寄与していることを示唆した。また、Fig2において、淡路島沿岸の東部 (S10 ~ S12, S43)、南西部 (S42)の地点においては、相関の傾向が異なった。それ

らの地点に近い河川の調査地点41ではPFHxAが検出されており、負荷量も比較的高い (Table3)。基点からの負荷に加え、点41の河川からの負荷が周辺海域のPFHxA濃度を増加させ、地点S10 ~ 12, 43, 44は他の地点とは相関の傾向が異なったものと推察する。

4.2 PFOA濃度と基点からの距離

PFOAは、大阪湾においては濃度と基点からの距離に負の相関は見られるものの、他の地域の地点について相関はあまり見られなかった。(Fig. 3)大阪湾のPFOA汚染については大阪湾奥からの汚染の寄与が大きく、他の地域は大阪湾奥以外の箇所からの汚染が寄与しているためと考える。

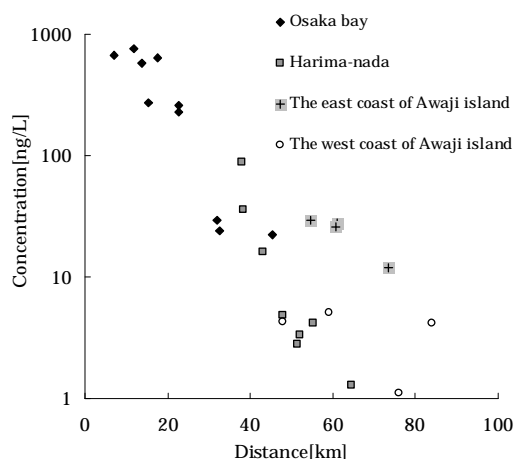


Fig. 2 Relationship between concentration of PFHxA in seawater samples and distance from the mouth of Kanzaki river.

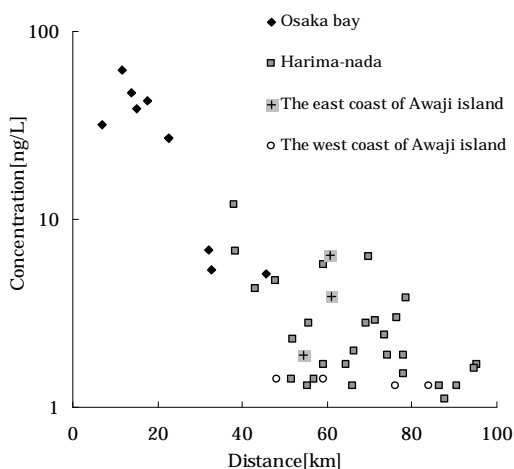


Fig. 3 Relationship between concentration of PFOA in seawater samples and distance from the mouth of Kanzaki river.

Table 4 Concentration of PFCs in sea water samples

Point NO.	Area	Concentration[ng/L]														Max	Detected number
		PFBS	PfHKS	PFOS	PFDS	PFPeA	PfHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTDA	PFTeDA		
S1	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	570	<1	47	4.3	<1	<1	<1	<1			
S2	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	670	<1	32	6.4	<1	<1	<1	<1			
S3	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	270	<1	39	15	<1	<1	<1	<1			
S4	Osaka bay	<1	<1	4.8	<1	<1	760	<1	62	15	<1	<1	<1	<1			
S5	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	640	<1	43	9.9	<1	<1	<1	<1			
S6	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	260	<1	27	8	<1	<1	<1	<1			
S7	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	230	<1	27	3.7	<1	<1	<1	<1			
S8	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	29	<1	6.9	1.2	<1	<1	<1	<1			
S9	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	24	<1	5.4	1.1	<1	<1	<1	<1			
S10	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	28	<1	3.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S11	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	26	<1	6.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S12	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	29	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S13	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	36	<1	6.8	1.3	<1	<1	<1	<1			
S14	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S15	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S16	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S17	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S18	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	5.1	<1	<1	<1	<1			
S19	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S20	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S21	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S22	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1			
S23	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	4.9	<1	4.7	2.7	<1	<1	<1	<1			
S24	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S25	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	3.3	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S26	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S27	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S28	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	88	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S29	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	16	<1	4.3	4.1	<1	<1	<1	<1			
S30	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	4.2	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S31	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S32	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S33	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S34	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	<1	<1	<1	<1	<1			
S35	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S36	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1	<1	<1	<1	<1			
S37	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S38	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.6	<1	<1	<1	<1	<1			
S39	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	4.3	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S40	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	5.1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S41	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S42	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	4.2	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S43	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1			
S44	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	22	<1	5.1	<1	<1	<1	<1	<1			
S45	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S46	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
	Max	<1	<1	4.8	<1	<1	760	<1	62	15	<1	<1	<1	<1			
	Detected number	0	0	1	0	0	26	0	45	13	0	0	0	0			

結 論

兵庫県下のPFCs汚染実態を把握するため、2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点においてPFCs濃度の調査を行った。

その結果、以下の知見を得た。

- ・ 辰巳橋において高濃度のPFHxA(6200ng/L)が検出された。
- ・ 千鳥大橋からC7～C11のPFCAsが検出され、他の地点とPFCs濃度のパターンが異なった。
- ・ 河川のPFCsの負荷量を推定した結果、辰巳橋が最も大きく、ついで千鳥大橋が大きかった。
- ・ 海域では44の調査地点でPFOSが1地点のみで検出されたのに対し、PFOAは43地点で検出された。
- ・ PFHxA濃度は大阪湾(22ng/L～670ng/L)と播磨灘(<1～36ng/L)で大きく異なった。
- ・ 海域の調査地点においてPFHxA濃度と神崎川河口からの距離に相関関係が見られた。海域のPFHxA汚染は大阪湾奥からの汚染の寄与が大きいことを示唆した。

【謝辞】

この研究の一部は、平成21年度環境省環境技術開発等推進費および平成21年度大阪湾圏域における海域環境の再生・創造に係る研究助成事業によって実施しました。深く感謝いたします。

文 献

1) OECD Environment : Health and Safety Publications Series of Risk Management : Results of Survey on Production and Use of PFOS , PFAS AND PFOA , Related Compounds Substances and Products/ Mixtures Containing These Substances , (2005) , [http://www.olis.oecd.org/olis/2005doc.nsf/LinkTo/env-jm-mono\(2005\)1](http://www.olis.oecd.org/olis/2005doc.nsf/LinkTo/env-jm-mono(2005)1)

2) J.P. GIESY and K. Kannan : Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. Environ. Sci. Technol. 1339-1342. 35 , 1 , (2001)

3) K.Kannan , C.Franson , W.W.Bowerman , K.J.Hansen , P.D.Jones , J.P.Giesy : Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses , Environ. Sci. Technol. , 35 , 3065-3070 (2001)

4) S.Taniyasu , K.Kannan , Y.HORII , N.HANARI and N YAMASHITA : A Survey of Perfluorooctane Sulfonate and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water , Fish , Birds , and Humans from Japan , Environ. Sci. Technol. , 37 , 2634-2639(2003)

5) G.W.Olsen , K.J.Hansen , L.A.Stevenson , J.M.Burris and J.H.Mandel : Human Donor Liver and Serum Concentrations of Perfluorooctane sulfonate and Other Perfluorochemicals , Environ. Sci. Technol. , 37 , 888-891(2003)

6) K Kannan , S Corsolini , J Falandysz , G Fillmann , K.S.Kumar , B.G. Loganathan , M.A. Mohd , J. Olivero , N. V. Wouwe , J. H. Yang , and K.M. Aldous : Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries , Environ. Sci. Technol. , 38 , 4489-4495(2004)

7) Alexander , B.H. : Mortality study of workers employed at the 3M Cottage Grove facility. Final Report. Division of Environmental and Occupational Health , School of Public Health , University of Minnesota. U.S.EPA AR226-1030a018. (2001)

8) 中澤 裕之, 伊藤 里恵, 岩崎 雄介, 中田 彩子, 斉藤 貢一: 内分泌攪乱物質の微量分析と健康リスクへの影響評価, 分析化学, Vol. 56 , p.1005(2007)

9) Apelberg B , Witter F , Herbstman J , Calafat A , Halden R , Needham L , Goldman L : Cord serum concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in relation to weight and size at birth , Environmental Health Perspectives , 115(11) , p1670-1676 , (2007)

10) 環境省: 報道発表資料, POPs条約第4回締約国会議(COP4)の結果について, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11117>(2009)

11) N.Saito , K.Harada , K.Inoue , K.Sasaki , T.Yoshinaga , A . Koizumi : Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan , J Occup Health , 46 ,

49-59(2004)

12) K.Harada , A.Koizumi , N.Saito , K.Inoue , T.Yoshinaga , C.Date , S.Fujii , N.Hachiya , I.Hirosawa , S.Koda , Y.Kusaka , K.Murata , K.Omae , S.Shimbo , K.Takenaka , T.Takeshita , H.Todoriki , Y.Ada , T.Watanabe , M.Ikeda : Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan , *Chemosphere* , 6 , p293-301(2007)

13) Yoichi KAWASHIMA , Narcisa UY-YU and Hiroshi KOZUKA : Sex-related difference in the inductions by perfluoro-octanoic acid of peroxisomal α -oxidation , microsomal 1-acylglycerophosphocholine acyltransferase , *Biochem J.* , 261(2) , 595-600(1989)

14) 環境省:化学物質の環境リスク評価,第3巻, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h16-01/index.html>

15) 環境省:化学物質の環境リスク評価,第6巻, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/index.html>

16) 環境省:化学物質環境,平成14年度化学物質分析法開発調査報告書,p1-11(2005)

17) 国立環境研究所:有機フッ素化合物等POPs様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究,国立環境研究所特別研究報告,SR-67-2006(2006)

18) ダイキン,フッ素化学製品におけるPFOA全廃:

[Http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html](http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html), (2007)

19) Matsumura C , Takemine S , Yoshida M , Suzuki M , Yamamoto A , Tsurukawa M , Nakano T : Contamination of perfluorinated compounds in the river water of Hyogo pref., Japan, *Organohalogen Compounds* 2009 , 71 , 2315-2319

20) 大阪府:平成21年度パーフルオロオクタン酸(PFOA)に係る水質調査結果について,報道発表資料,(2009)

21) Yoshida M , Kobuke Y , Nakano T , : Contamination of PFOA And PFOS in the Rivers of Hyogo Pref. , Japan; *Organohalogen*

Compounds 2007 , 69 , 2881-2884(2007)

22) 大阪府:おおさかの環境ホームページ,http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water

Abstract

In this research, we investigated contamination of Perfluorinated compounds (PFCs) in the river and the sea in Hyogo prefecture. Target compounds were PFOS, PFOA and homologues different from chain length. As a results, the range of PFOS and PFOA concentrations in the river water samples were <1 ~ 49ng/L and <1 ~ 470ng/L. In addition, the range of PFOS and PFOA concentrations in the sea water samples were <1 ~ 4.8ng/L and <1 ~ 62ng/L. However, high concentration of PFHxA that has shorter carbon chain than PFOA, alternative material of PFOA, were detected in a concentration of 6200 ng/L in the downstream of the fluorine plastic factory of Osaka prefecture. In the sea, the concentrations of PFHxA were different between Osaka bay (22ng/L ~ 670ng/L) and Harima-nada (<1 ~ 36ng/L). In addition, indicating an inverse association between the concentration of PFHxA in the sea water samples and the distance from the mouth of Kanzaki-river, it suggests that the effect of contamination from the closed-off section of bay is large.

[ノート]

大阪湾の底層溶存酸素濃度の変遷

宮崎 一¹

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)

Changes of Dissolved Oxygen in the Bottom water in Osaka Bay

Hajime MIYAZAKI¹

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

Changes of dissolved oxygen in the bottom water in the most inner part of Osaka bay in summer were evaluated from 1982 to 2007. Despite of improvements of water qualities, oxygen deficiency in the bottom water had continued occurring. In research period, nutrition salts were eluted from sediment slightly, but oxygen deficiency was possible to damage to benthic animals. The reasons why oxygen deficiency had done were following two reasons. (1) Excess organic substance contained in sediment consumed oxygen. (2) Loss of natural and semi-natural coast gave severe damage to the eco system which purified sea water.

はじめに

大阪湾の水質については、COD、全りん、全窒素の総量規制等の行政施策の実施により、漁業被害が頻発した1970年代以降徐々に改善されてきた。

しかしながら、近年ではCODの環境基準の達成率が陸域からの汚濁負荷削減に見合った改善を示さなくなっている。また、底質及び生物多様性のような生物指標についても未だ改善途上にある。

このように、汚濁負荷削減が海域環境改善に繋がらない要因の一つは、海域での生態系の損失であろうと考えられる。本報告では海域の生態系維持に最重要である溶存酸素濃度を経年変化を評価することにより把握し、今後の海域環境改善に向けた方策の抽出に資する。

方法

水質、底質のデータについては、環境省実施の瀬戸内海広域総合水質調査の結果を1982年度から

2007年度分まで評価した。

調査地点 (Fig.1) については、大阪湾奥に位置し

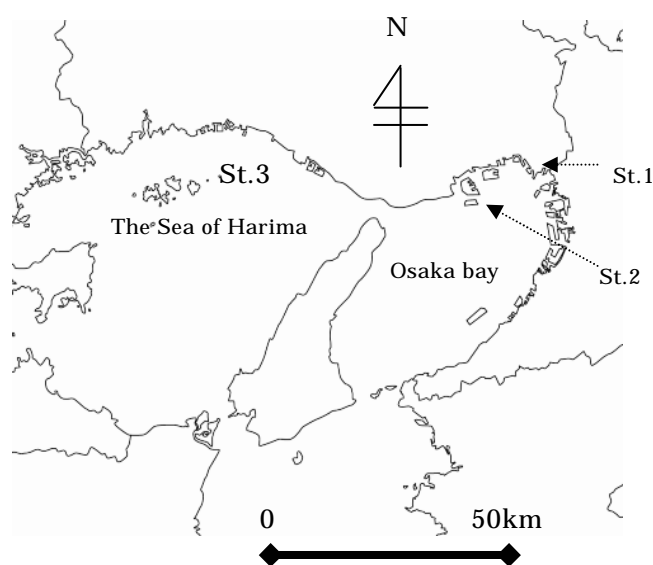


Fig.1 Map of sampling stations

毎年夏季に底層が貧酸素化する地点を2地点選定した (St.1 北緯34°41'42" 東経135°19')

50 , St.2 北緯34° 39' 30" 東経135° 15' 50") .また,比較のため播磨灘沿岸部において貧酸素化が認められる地点を1地点選定した(St.3 北緯34° 45' 48" 東経134° 41' 02") .分析方法については,環境省が毎年度示す広域総合水質調査実施要領に従いJIS K 0102¹⁾,海洋観測指針²⁾または底質調査方法³⁾の方法に準拠した.なお,底質の全有機炭素(TOC)については,底質試料を塩酸により脱炭酸処理した後,CHN分析計((株)柳本製作所製 MT-3)により測定した.

結果および考察

1. 溶存酸素濃度(DO)の変遷

St.1~3における1982年度以降の夏季(7月)における底層(海底上1m)のDOの経年変化をFig.2に示す(St.1の1994年度は欠測).

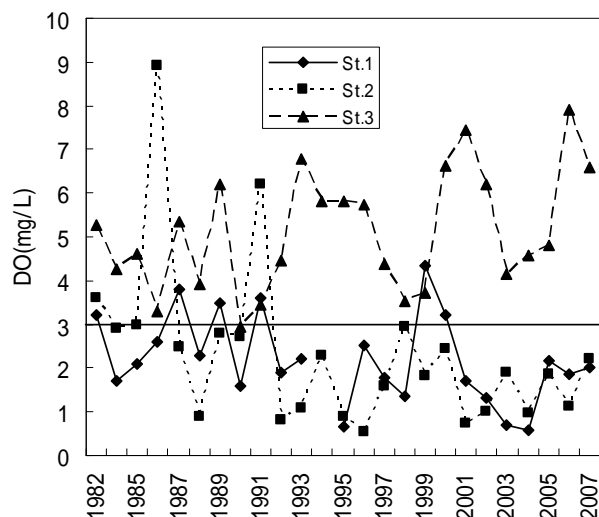


Fig.2 Changes of Dissolved Oxygen(DO) in the bottom water in Osaka bay and the Sea of Harima in summer seasons

大阪湾奥に位置するSt.1と2では1980年代から2000年代初頭にかけて減少傾向にあり,2001年度以降2007年度まで,底層生物が生存可能な最低濃度の目安とされる3mg/L⁴⁾を下回る低濃度が維持されている.これに対して播磨灘沿岸部のSt.3では1980年代以降変動を伴いながらDOは増加傾向にあり1991年以降は3mg/L以上を維持している.長期的な傾向を確認するため1982年度~1989年度,1990年度~1999年度,2000年度~2007年度の3期に分割して平均値を算出した結果をFig.3に示す.

播磨灘沿岸部の増加傾向と対照的に,大阪湾奥での底層貧酸素化の継続的な発生が示された.

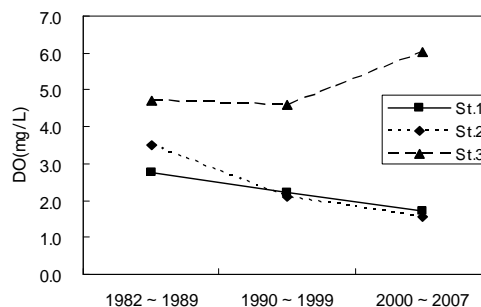
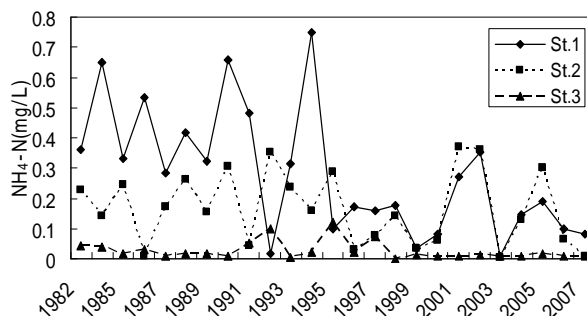


Fig.3 Changes of average DO in each stations in summer seasons

2. 底層貧酸素化が水質に与える影響

底層貧酸素化時には底質からの栄養塩の溶出が懸念される.このため,窒素およびりんが底層貧酸素化時に底質から溶出する形態である, $\text{NH}_4\text{-N}$ (アンモニア態窒素)および $\text{PO}_4\text{-P}$ (りん酸態りん) について調査期間中における夏季のSt.1~3の底層での変遷をFig.4に示す.

(1) $\text{NH}_4\text{-N}$ (Ammonium nitrogen)



(2) $\text{PO}_4\text{-P}$ (phosphate phosphorous)

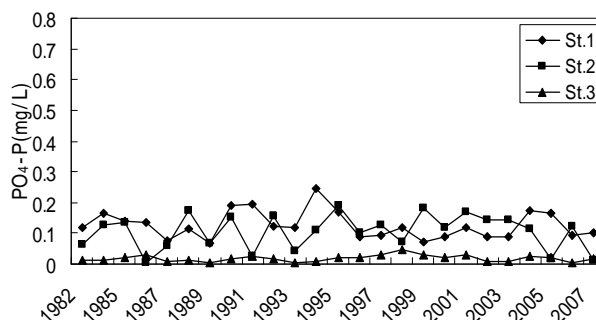


Fig.4 Changes of water qualities in the bottom water in Osaka bay and the Sea of Harima in summer seasons

$\text{NH}_4\text{-N}$ については,大阪湾奥において1990年代中頃までSt.1では0.6mg/L, St.2では0.2mg/Lを超える濃度が検出されたが,近年は変動を伴いながら

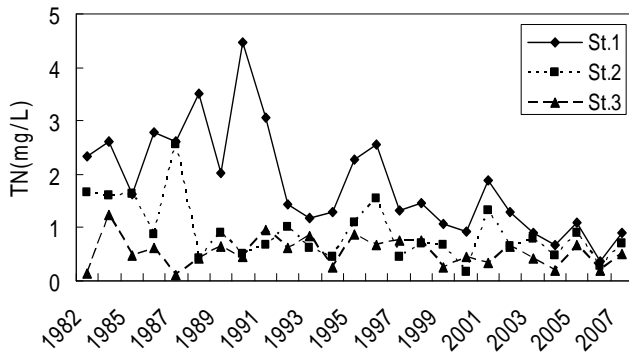
の減少傾向を示し、2007年には両地点ともに0.1mg/Lを下回った。PO₄-Pについては、St.1およびSt.2ともに0.25mg/L未満で推移し、調査期間を通じて横ばい傾向を示している。播磨灘沿岸部のSt.3ではNH₄-NおよびPO₄-Pともに調査期間を通じて概ね大阪湾奥の2地点を下回り、横ばい傾向を示した。

これらのことから、近年の大阪湾奥における底層貧酸素化の継続に伴う、底質からの栄養塩の溶出の影響は軽微と認められた。

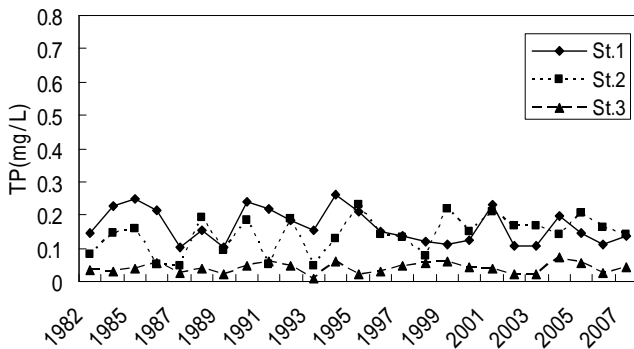
3. 水質の変遷

海域の水質および底層貧酸素化と行政施策による陸域からの負荷削減との関係を把握するため、調査期間の夏季における表層水のTN(全窒素)、TP(全リン)、COD(化学的酸素要求量)、Chl-a(クロロフィル-a)の経年変化を、Fig.5に示す。

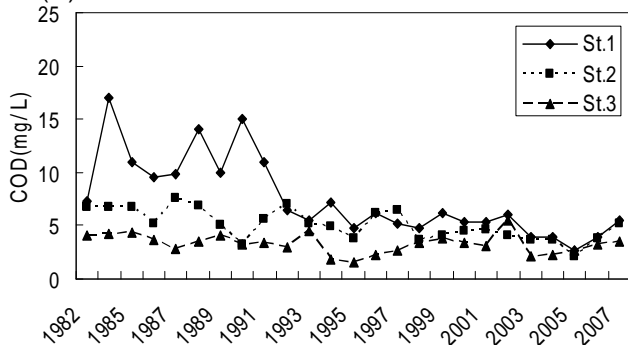
(1) TN(total nitrogen)



(2) TP(total phosphorous)



(3) COD



(4) Chl-a

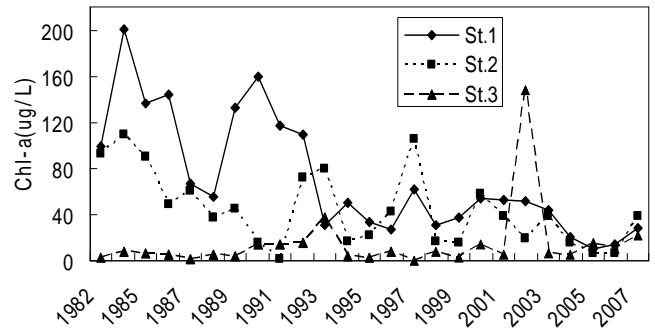


Fig.5 Changes of water qualities in the surface water in Osaka bay and the Sea of Harima in summer seasons

栄養塩の指標であるTNは1980年代から1990年代初頭まで大阪湾奥において高濃度であり、St.1では4mg/L、St.2では2mg/Lを超える高濃度が検出されたが、2001年以降は漸減し1mg/L程度まで減少した。また、TPは1982年以降0.3 mg/L未満でほぼ横ばい傾向となっている。D0を消費・減少させる有機物の指標であるCODはTNと同様に1990年代初頭まで大阪湾奥で高濃度であり、St.1では10mg/L、St.2では7mg/Lを超える高濃度が検出されたが、漸減し5mg/L程度に減少した。海域での有機物の内部生産の指標であるChl-aは1980年代から1990年代初頭まで大阪湾奥で高濃度であり、St.1では200ug/L、St.2では100ug/Lを超える高濃度が検出されたが、近年では赤潮発生時を除くと50ug/L以下にまで減少している。播磨灘沿岸部のSt.3では、栄養塩および有機物指標の両方共にこの期間は、概ね大阪湾奥の2地点を下回る値で横ばい傾向であった。これらのことから、大阪湾奥での底層貧酸素化は栄養塩および有機物指標の減少に関わらず継続しており、水質改善において反映された陸域からの汚濁負荷の削減施策が底層の貧酸素化対策には、未だ十分な効果を上げているとは言い難い面があることが示唆された。

4. 底質の変遷

底層の貧酸素化に関しては、富栄養化の進行等により底質中に蓄積した有機物による酸素消費が大きな影響を有する。

この影響を検討するため大阪湾奥St.2(St.1の同一調査でのデータが無いためSt.2の結果を代表値とする。)の底質中の有機物指標であるCODおよ

びTOC（全有機炭素）の経年変化をFig.6に示す。1998年まで大きな変動を示していたが、1999年以降は概ね横ばいまたは緩やかな減少傾向を示しており、有機物の増加は認められない。しかしながら過去からの有機汚濁負荷の蓄積を反映して、近年でも依然高濃度の有機物含有していることから底層の貧酸素化を引き起こす可能性を有している。

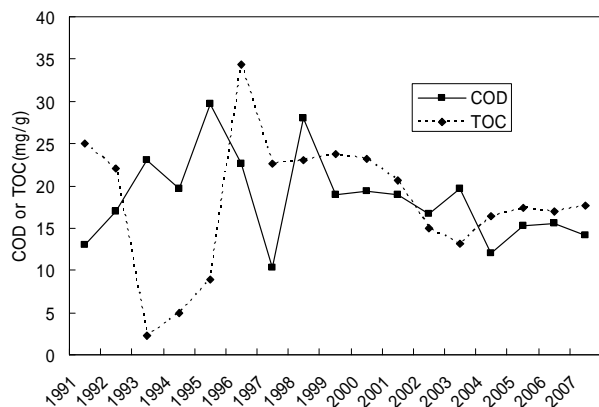


Fig.6 Changes of COD and TOC in the sediment at St.2

また、播磨灘沿岸部のSt.3については、同一調査でのデータが無いため瀬戸内海環境情報基本調査における近傍地点での結果⁵⁾から推定すると底質は概ね改善されつつあることが示唆される。このことは、St.3において底層の貧酸素化が軽減されていることと整合する。

5. 貧酸素化の発生要因としての自然海岸の減少

今回の調査地点に影響を有する大阪湾北部（海岸延長305.91km,大阪湾奥）および播磨灘北部（海岸延長499.88km,播磨灘沿岸部）における自然海岸の保全状況⁶⁾について、表1に示す。

表1 大阪湾及び播磨灘の海岸の存在様式の比率（単位：%）

	自然海岸	半自然海岸	人工海岸	河口部
大阪湾北部	0	3.9	94.3	1.9
播磨灘北部	45.7	15.4	38.2	0.8

自然および半自然海岸が極端に減少した大阪湾奥では生物の生息場が失われ、生物が担っていた

物質循環が機能し難くなった結果として、浄化作用が失われていると考えられる。

一方、播磨灘沿岸部では自然および半自然海岸が大阪湾奥と比較して長い延長で残存しており、生物が担う物質循環も海岸延長に応じて機能していると考えられる。このことは底質環境において、大阪湾ではFig.6に示した有機物指標の緩やかな減少とTPの若干の悪化が混在していること⁷⁾に対して播磨灘では概ね改善傾向が認められること⁵⁾と整合する。

大阪湾奥では以上のことから、総量規制等の行政施策による陸域からの汚濁負荷の減少に伴い、栄養塩または有機物指標に関して水質は改善し、底質の悪化には一定の歯止めがかかっているが、自然海岸等の消失により生物による物質循環が機能できないため、過去から底質に蓄積した有機汚濁負荷の影響を受け夏季の底層の貧酸素化が発生することが示唆された。これらの理由から大阪湾奥の底層貧酸素化の改善には、海岸の修復を行い生物による物質循環を駆動させ浄化作用を取り戻させること、また、底質に過去から蓄積した有機汚濁負荷を浄化することが必要であると考えられた。

結論

- 1 播磨灘では1982年以降底層の貧酸素化は改善傾向にあるが、大阪湾奥では継続発生している。
- 2 近年の大阪湾奥における底層貧酸素化に伴う、底質からの栄養塩の溶出は軽微と認められた。
- 3 大阪湾奥の底層貧酸素化は海水中の栄養塩および有機物指標の減少に関わらず継続している。
- 4 大阪湾奥の底質は依然として底層の貧酸素化を引き起こす可能性を有している。
- 5 大阪湾奥では自然海岸等の消失が底層の貧酸素化を発生させる一要因であることが示唆された。

謝辞

本調査には環境省の委託業務である瀬戸内海広域総合水質調査のデータを使用させていただきました。調査の実施および報告にあたっては、環境省、兵庫県農政環境部環境管理局水質課および当センターの皆様の協力を得たことに深く感謝いたします。

文献

- 1) 日本規格協会:工場排水試験方法 JIS K 0102 ,
東京, 42-43,94-95,143-145,
166-174,175-176,179-181 (1998)
- 2) 気象庁編:海洋観測指針, 114-122, 日本気象
協会(1999)
- 3) 環境省:底質調査方法, 72-75(1980)
- 4) 財団法人国際エメックスセンター:環境省補助
事業,2003年度環境技術開発等推進事業[実用化
研究開発課題],閉鎖性海域における最適環境修
復技術のパッケージ化(環境修復技術のベストミ
ックスによる物質循環構造の修復)研究開発成果
報告書,3-5,(2004)
- 5) 社団法人瀬戸内海環境保全協会:2002年度環
境省委託業務結果報告書,瀬戸内海環境情報基本
調査-播磨灘・燧灘・別府湾-(解析編),7-21
(2003)
- 6) 環境省:自然環境保全基礎調査,78(1980)
- 7) 社団法人瀬戸内海環境保全協会:2004年度環
境省委託業務結果報告書,瀬戸内海環境情報基本
調査-大阪湾・広島湾・伊予灘・響灘-(解析編),
9-22(2005)

要旨

大阪湾奥において夏季の底層の溶存酸素濃度の経年変化を1982年度から2007年度まで評価した。陸域からの汚濁負荷の削減により大阪湾の水質は一定の改善が認められたが、底層の貧酸素化(以下、「貧酸素化」とする。)は依然として夏季を中心に発生し続けている。貧酸素化による底層からの栄養塩の溶出は軽微であるが、健全な生態系の維持・形成に対する障害が危惧される。貧酸素化の発生が終息しない原因としては、過去からの有機汚濁負荷の蓄積である底質中の有機物による酸素消費、および自然海岸等の減少により生物を担い手とした物質循環に由来する浄化作用が機能できなくなっていることが考えられた。

[ノート]

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

仲川 直子¹ 金澤 良昭¹ 梅本 諭¹ 上村 育代¹

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)

Changes of Characteristic of Organic Matters in Surface Water at Osaka Bay before and after Biodegradation

Naoko NAKAGAWA¹, Yoshiaki KANAZAWA¹,
Satoshi UMEMOTO¹ and Ikuyo KAMIMURA¹

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

近年、瀬戸内海では化学的酸素要求量 (COD) の発生負荷量が減少したにもかかわらず、COD に係る環境基準達成率が満足いくものではなく、その原因の一つとして生物分解されにくい有機物 (難分解性有機物) の存在が懸念される。

そこで、瀬戸内海の中でも COD 濃度が高い大阪湾の表層水を対象として、100 日間の生分解試験前後における COD 及び全有機炭素 (TOC) の分析を行うとともに、3 次元蛍光スペクトル分析による蛍光特性の解析を行った。その結果、TOC に対する COD の比が地点により異なること、溶存有機物が示す蛍光特性が生分解を受けることにより変化すること等、難分解性有機物の解明に繋がる知見が得られた。

はじめに

瀬戸内海は、高度経済成長による産業活動の拡大に伴い、干潟や藻場等が埋め立てにより消失するとともに沿岸部では水質汚濁が進行し、大規模な赤潮が発生するようになった。そのため、瀬戸内海の水質改善を目指した総量規制が始まり、産業排水や生活排水からの有機汚濁負荷量は大幅に減少し、水質汚濁状況や赤潮の発生件数等で一定の改善がみられるようになった。しかし、依然として有機汚濁の指標である COD に係る環境基準未達成の海域は存在しており、近年では COD の改善が進まない状況にある。

そこで、本研究では、閉鎖性海域の COD の改善が進まない原因の一つとして考えられる難分解性有機物¹⁾の生成メカニズムを解明することを目的に、瀬戸内海でも COD 濃度の高い大阪湾を対象として、表層水の生分解試験を行うことにより、有機物の

生分解前後における有機物量や蛍光特性の変化について解析を行った。

方法

平成 20 年 8 月に Fig.1 に示す大阪湾の 5 地点 (St.1 ~ St.5) と下水処理場放流水放流地点 (St.01) 及び埋立処分場放流水放流地点 (St.02) の表層水をそれぞれ採取し、保冷した状態で実験室に持ち帰った。これら各地点の表層水の一部については、予め 450 ℃、1 時間加熱前処理をしたガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) によりろ過を行った。

次に、ろ過を行わなかった各地点の表層水を用いて、暗所、20 ± 1 ℃ の条件下で通気性を保ち毎分 50 回転の振とう状態で、100 日間の生分解試験を行った。また、この生分解試験後の各表層水については、採取直後と同様にろ過を行った。

結果および考察

なお、100 日間生分解試験を行った後残存する有機物は、今井らの報告^{1) 2)}に従い、難分解性有機物と見なすこととする。

以上の調製により得られたろ液を生分解前ろ過試料及び100日生分解後ろ過試料として、次の1, 2, 3の分析を行うとともに、ろ過を行わなかった生分解前生試料及び100日生分解後生試料について、次の1, 2の分析を行った。

1. 化学的酸素要求量 (COD)

JIS K0102 17³⁾に定める100 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を求めた。

なお、ろ過試料から得られた結果を溶存態 COD、生試料から得られた値から溶存態 COD を差し引いた結果を懸濁態 COD とした。

2. 全有機炭素 (TOC)

島津製全有機体炭素計 TOC - 5000A を用いて、JIS K0102 22.2⁴⁾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、ろ過試料から得られた結果を溶存態 TOC、生試料から得られた値から溶存態 TOC を差し引いた結果を懸濁態 TOC とした。

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⁵⁾に従い、0.05M 硫酸溶液の 10 µg/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。

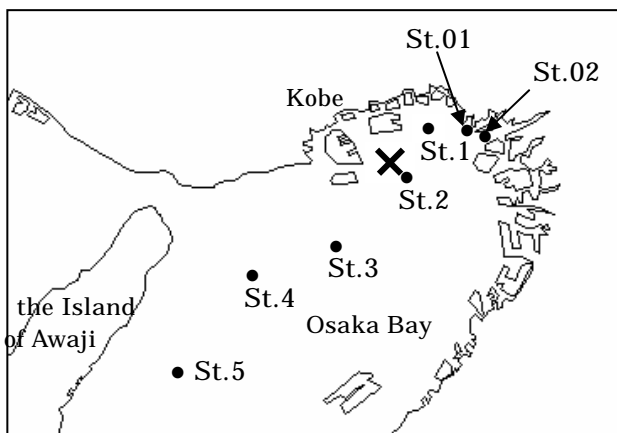


Fig.1 Location of sampling sites

1. COD 及び TOC を指標とした態別有機物量

各地点の生分解前試料 (0day) 及び 100 日生分解後試料 (100days) の COD 及び TOC の結果を溶存態と懸濁態に区分して、Fig. 2 に示すとともに、全 TOC に対する全 COD の割合を Table 1 に示す。

なお、TOC の単位は COD と同じとするため、炭素濃度を酸素濃度に換算 [$TOC(mgO_2/L) = (32/12) \times TOC(mgC/L)$] して表記している。

Fig. 2 (a) より、全有機物に占める溶存態の割合は沿岸域よりも沖合の方が高いことが分かった。

一方、Fig. 2 (b) より、100 日生分解後に残存する有機物は、どの地点においても溶存態の占める割合が高くなることが認められた。そのため、地点に係わらず、100 日間の生分解後に残存する有機物、つまり難分解性有機物の大半は溶存態であることが示された。

また、地点毎に Fig. 2 (a) と (b) の全 TOC を比較すると、St.02、St.1 及び St.2 は 30% 以上が生分解されたのに対して、残りの地点では生分解された有機物は 25% 以下となることが分かった。このことより、St.01 のように下水処理場において生物処理が行われた放流水を多く含む海域を除いた場合、沿岸域に比べ、沖合の方が生物分解されにくい有機物の占める割合が高いと考えられた。

これに対して、地点毎の全 COD を Fig. 2 (a) と (b) で比較すると、St.4 以外の全ての地点において 30% 以上が生分解されており、TOC より生分解される有機物の割合が高い結果となった。このことと、Table 1 において、St.4 以外の全ての地点において COD / TOC の値が小さくなっていったことより、生分解されずに残存する有機物は生分解される有機物に比べ、化学的酸化を受けにくく、COD として評価されない有機物を多く含んでいることが示唆された。

さらに、Table 1 の 0day の結果より、概ね沖合より沿岸域の方が COD / TOC の値が高く、COD として評価される有機物が多く含まれていることが認められた。このことより、生分解されやすい有機物が沿岸域の方が多く含まれていると考えられ、生分解前後の TOC の比較から得られた結果と一致した。

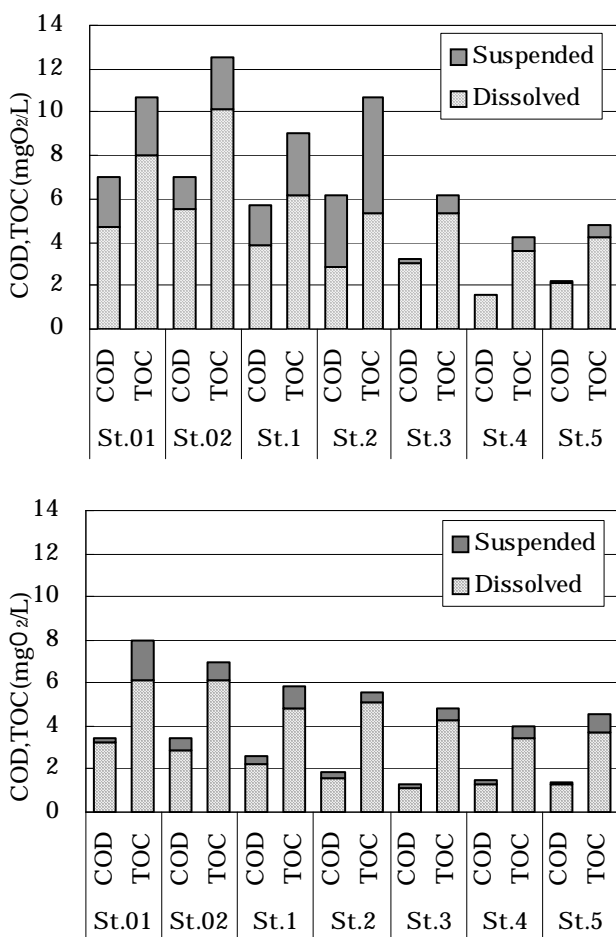


Fig.2 Suspended and Dissolved COD and TOC by 0day(a) and 100days(b) incubations

Table 1 COD/TOC changes during 100 days incubations

Sample No.	COD (mgO ₂ /L) / TOC (mgO ₂ /L)	
	0day	100days
St.01	0.66	0.43
St.02	0.56	0.49
St.1	0.63	0.44
St.2	0.58	0.34
St.3	0.52	0.27
St.4	0.38	0.38
St.5	0.46	0.31

2. 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

各地点の生分解前(0day)及び100日生分解後(100days)のろ過試料について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.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⁶⁾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A群, B群とした。

各スペクトル図の等高線の間隔より、沖合に位置するSt.3, St.4, St.5のスペクトル図はピークが明確でなく、ピークが示す相対蛍光強度も小さいことが認められた。一方、沿岸域に位置する他の地点のスペクトル図では、ピークが明確に認められ、沖合に比べ、沿岸域の方が蛍光を示す有機物が多く含まれていることが分かった。

また、地点St.2のスペクトル図において、他の地点の最大値をはるかに上回る蛍光強度を持つA群のピークが認められ、このピークの位置が埋立処分場放流水放流地点であるSt.02のスペクトル図で認められた最大値を示すピークの位置と類似していることが分かった。このことより、Fig.1に×で示した地点に位置する沖合の埋立処分場の放流水が地点St.2の水質に何らかの影響を与えていると考えられた。

さらに、生分解前のスペクトル図では、地点に係わらずA群とB群の両方のピークが認められ、どの地点においても海水中の溶存有機物がタンパク質様と腐植物質様の2つの蛍光を発するグループに大別されるというMopperらの報告⁷⁾と一致する結果が得られた。

次に、生分解前(a)と100日生分解後(b)のスペクトル図を地点毎に比較すると、生分解を受けることでピークの数が増加したのは、地点St.02とSt.2のみであった。このように、地点St.02とSt.2だけ増加したのは、どちらも最大値を示すA群のピークの蛍光強度が小さくなり、代わりにB群の数が増えたためであり、埋立処分場放流水に含まれている強い蛍光を発するタンパク質様ピークを示す有機物は生分解を受けやすく、生分解後に数種の腐植物質様ピークを示す物質に変化することが示唆された。また、多くの地点において、生分解後、生分解前に比べ、A群のピークが減り、B群のピークが増え、ピークの位置が蛍光波長、励起波長ともに大きくなる傾向が認められた。そのため、タンパク質様ピークを示す有機物の一部は生分解を受けることで、腐植物質様ピークを示す有機物へと変化することが推察された。

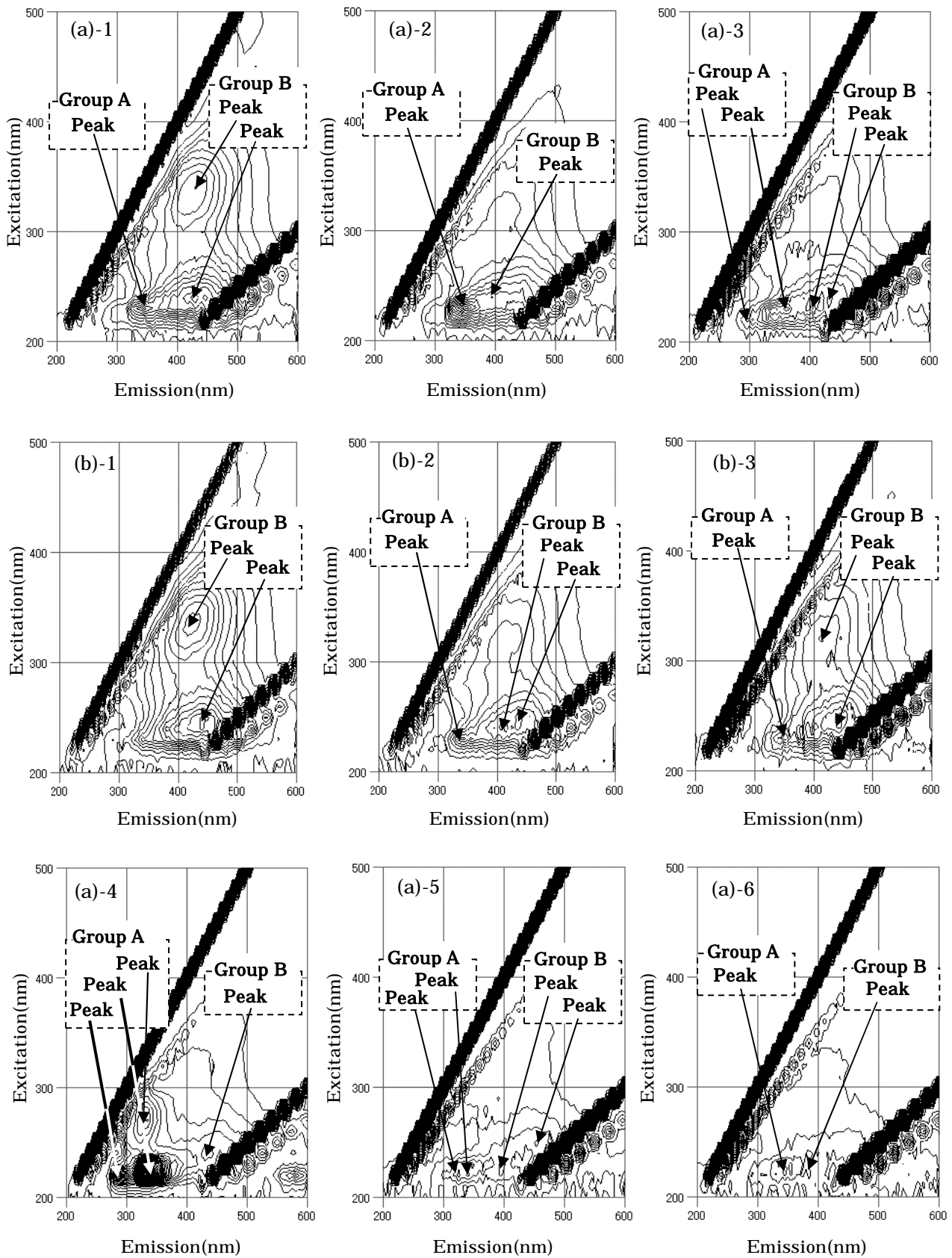


Fig.3.1 Characteristics of fluorescence spectra of sample St.01(1), St.02(2), St.1(3), St.2(4), St.3(5), St.4(6) at 0day(a) and 100days(b)
 Contour intervals were 5QSU for (a)-1, (a)-2, (a)-4, (b)-1, (b)-2 and 3QSU for (a)-3, (a)-5, (a)-6, (b)-3

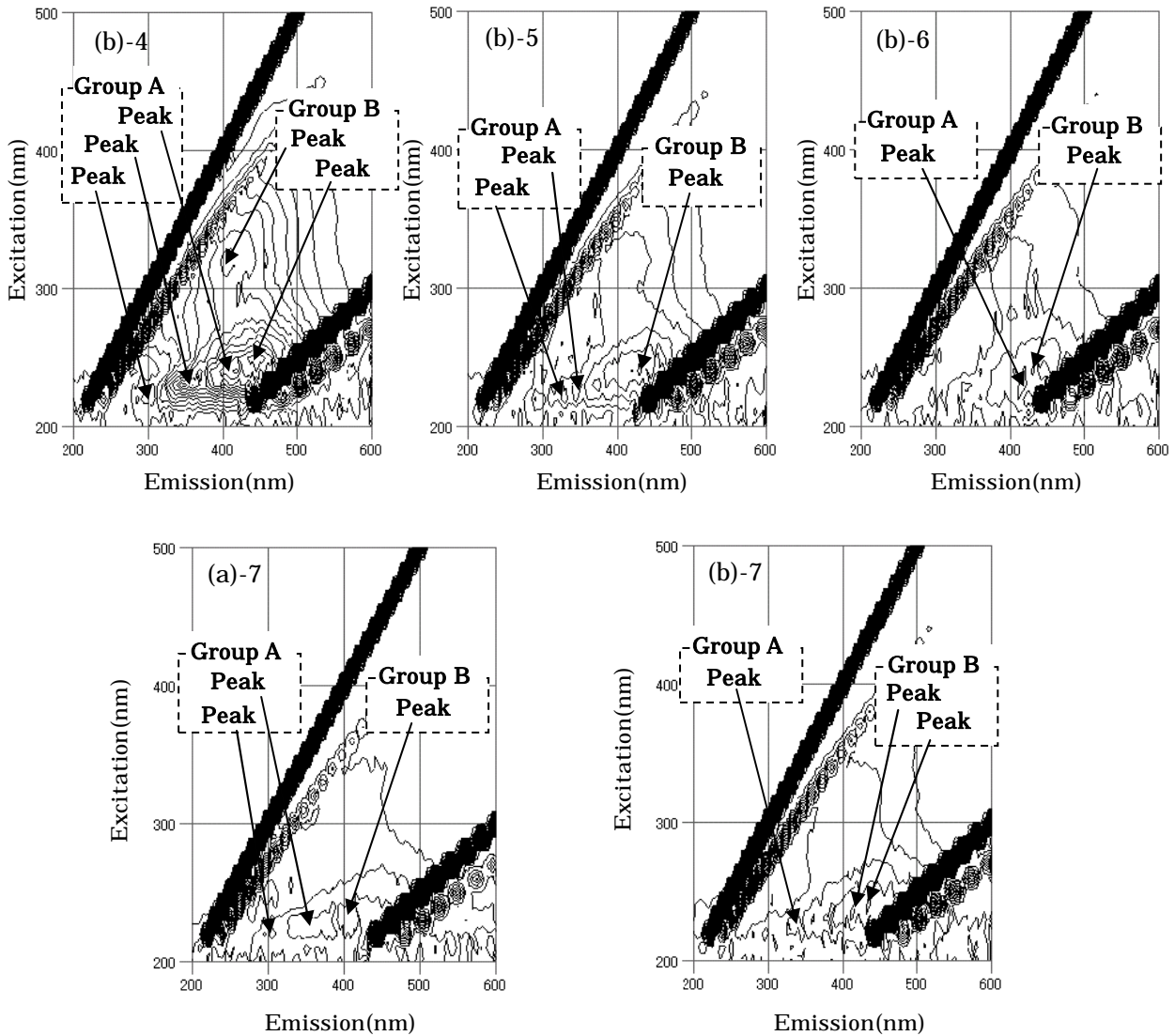


Fig.3.2 Characteristics of fluorescence spectra of sample St.2(4), St.3(5), St.4(6), St.5(7) at 0day(a) and 100days(b)
Contour intervals were 3QSU

結論

本研究では、大阪湾の沿岸域から沖合にかけての表層水を対象として、生分解前後におけるCODとTOCを指標とした態別有機物量及び溶存態の蛍光特性について解析をした。その結果、沖合の方が生分解を受けにくい有機物の占める割合が高いこと等、地点間における有機物の分解特性の相違を把握するとともに、COD/TOCは生分解を受けることにより小さくなること、生分解後に残存する有機物である難分解性有機物は地点に係わらず大部分が溶存態であること、タンパク質様ピークを示

す溶存有機物は生分解を受けることで腐植物質様ピークを示す有機物へと変化すること等が示された。

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) 今井章雄:難分解性溶存有機物 環境儀 ,(13), 4 - 5, 独立行政法人国立環境研究所発行, 茨城県 (2004)
- 2) 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)
- 3) 日本規格協会:工場排水試験方法 JIS K 0102, 42-44, 日本規格協会発行, 東京 (1998)
- 4) 日本規格協会:工場排水試験方法 JIS K 0102, 57, 日本規格協会発行, 東京 (1998)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) Mopper, K. and Schultz, C.A.: Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Marine Chemistry*, 41, 229-238 (1993)

Abstract

In recent years, the Seto Inland Sea has the problem that the achievement rate of the environmental quality standard on the chemical oxygen demand (COD) has remained at the same level. As the cause of this problem, the existence of the refractory organic matter has been pointed out.

Surface water samples in Osaka Bay were studied on COD, total organic carbon (TOC) and fluorescent property, before and after biodegradation by a 100-day incubation.

It was shown that the refractory organic matter existed almost as dissolved organics, COD/TOC was differenced between points, and fluorescent property was changed by biodegradation.

[ノート]

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の構造特性及び分子量分布特性について

仲川 直子¹ 金澤 良昭¹ 梅本 諭¹ 上村 育代¹

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)

Characteristics of Structure and Molecular Weight Distribution of Refractory Dissolved Organic Matter in Surface Water at Osaka Bay in Comparison with Dissolved Organic Matter from Inland

Naoko NAKAGAWA¹, Yoshiaki KANAZAWA¹,
Satoshi UMEMOTO¹ and Ikuyo KAMIMURA¹

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

大阪湾では、有機汚濁の指標である化学的酸素要求量(COD)の改善が進まず、横ばいの状態が続いており、その一因として難分解性有機物の存在が懸念される。

そこで、大阪湾の難分解性有機物の生成メカニズムを解明することを目的に、大阪湾奥部から中央部にかけての表層水中溶存有機物と生分解試験により得られた難分解性溶存有機物、さらには、陸域起源として、河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水の溶存有機物を対象として、溶存有機炭素濃度、紫外線吸光度の測定及びゲルクロマトグラフィーの実施により、構造特性及び分子量分布特性の比較検討を行った。

はじめに

瀬戸内海は、産業排水や生活排水の負荷により有機汚濁が進行したため、有機汚濁の指標の一つである化学的酸素要求量(COD)の総量規制が始まり、CODの発生負荷量は大幅に減少していった。しかし、瀬戸内海の中でも特に大阪湾におけるCODに係る環境基準達成率は満足いくものでなく、横ばいの状況が続いている。そして、その原因の一つとして、生物分解されにくい有機物である難分解性有機物¹⁾²⁾の存在が懸念される。

そこで、本研究では、難分解性有機物の大部分が溶存態と考えられる³⁾ことから、溶存態有機物に焦点を当て、大阪湾の表層水中溶存有機物と生分解試験により得られた難分解性溶存有機物の構

造特性、分子量分布特性の解析を行った。また、大阪湾に流入する武庫川河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水を対象として、陸域起源の溶存有機物においても同様の解析を行った。

方法

1. 試料採取及び調製

平成20年8月にFig.1に示す武庫川水系の4地点(R-1~R-4)の河川表層水、下水処理場(P-1)及び埋立処分場(P-2)の放流水をそれぞれ採取するとともに、大阪湾5地点(S-1~S-5)、下水処理場放流水放流地点(PS-1)及び埋立処分場放流水放流地点(PS-2)の海面表層水を採取した。

採取した試料は、保冷した状態で実験室に持ち

帰り、一部について予め 450℃、1 時間加熱前処理をしたガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) によりろ過し、ろ過試料を得た。

次に、海面表層水である 7 地点 (S-1~S-5, PS-1 及び PS-2) の生試料を用いて、暗所、 20 ± 1 ℃ の条件下で通気性を保ち毎分 50 回転の振とう状態で 100 日間生分解試験を行った。この生分解試験後の試料は、採取直後と同様にろ過し、得られたろ液に含まれる有機物を今井らの報告¹⁾²⁾⁴⁾に従い難分解性溶存有機物とし、ろ液そのものを難分解性溶存有機物試料とした。

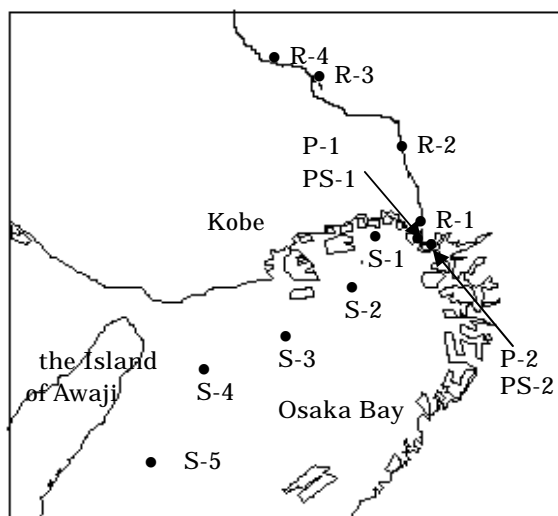


Fig.1 Location of sampling sites

2. 溶存有機炭素及び紫外線吸光度の分析

1 において調製を行ったろ過試料と難分解性溶存有機物試料の溶存有機炭素濃度 (DOC) を、島津製全有機体炭素計 TOC-5000A を用いて、JIS K0102 22.2 に定める燃焼酸化 - 赤外線式 TOC 自動計測法⁵⁾により測定した。

また、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⁶⁾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) についても測定した。

なお、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. ゲルクロマトグラフィー

1 で調製したろ過試料の内、地点 P-1, P-2, R-1~R-4 については 10 倍濃縮に、残りの地点と難分解性溶存有機物試料については 5 倍濃縮になるように、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮を行った。得られた濃縮試料はシリンジフィル

ター (Whatman GD/X) でろ過を行い、ゲルクロマトグラフィー測定用試料とした。

なお、ゲルろ過は、亀井らの報告⁷⁾⁸⁾に準拠し、内径 2.5cm、長さ 100cm のカラムに高さが 90cm になるように Sephadex G-15 を充填し、添加試料を 5mL として実施した。また、溶離液は蒸留水を用い、自然流下速度で 5mL ごとに試験管に分取し、分取した溶出液についてそれぞれ DOC と UV260 を測定することでゲルクロマトグラムを求めた。

結果および考察

1. DOC に対する UV260 の比 (UV260/DOC) による溶存有機物の構造特性

各地点のろ過試料及び難分解性溶存有機物試料における DOC, UV260 及び UV260/DOC を Table 1 に示す。

Table 1(1)より、河川水 R-1~R-4 の UV260/DOC は、18~28 (mABS/cm/(mg/L)) という結果になり、UV260/DOC が 20~30 (mABS/cm/(mg/L)) の範囲に入る河川の割合が高いという報告⁹⁾とほぼ一致した。また、R-3 以外の河川水では、上流から下流にかけて UV260/DOC が小さくなることが認められ、土壤腐植物質を多く含む森林流出水の UV260/DOC が 30 (mABS/cm/(mg/L)) 前後と高くなるという知見⁹⁾から、上流の方が森林等から流出する土壤腐植物質を多く含んでいることが推察できた。なお、R-3 が上流に位置するにもかかわらず、最も下流の R-1 より UV260/DOC の値が小さくなった原因として、地点 R-3 が貯水池の水質の影響を受ける地点であったことから、貯水池において土壤腐植物質がある程度分解されたためと考えられた。

さらに、P-2 における UV260/DOC の値は最も低い値となったことから、埋立処分場放流水は河川水や下水処理場放流水に比べて、芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持たない溶存有機物を多く含んでいることが示された。

次に、Table 1(2)より、海域のろ過試料における UV260/DOC は 10~16 (mABS/cm/(mg/L)) となり、河川水の結果に比べると低いことが認められるとともに、沿岸域に比べて沖合の方が UV260/DOC は低くなる傾向が見られた。これらのことと、外来性由来の有機物に比べて内部生産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⁹⁾から、沿岸域の方では、河川水中の腐植物質の影響を受けている可能性が示唆された。

また, Table 1(2)と(3)より, 海域のろ過試料と難分解性溶存有機物試料を比較すると, 比較的DOCの値が高いPS-1, PS-2, S-1は, 生分解を受けることによりUV260/DOCの値が高くなり, その他の地点では低くなることが分かった. このように差が生じた原因として, DOC値の高い沿岸域では, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持たず, 生分解を受けやすい溶存有機物が多く含まれていることが考えられた.

Table 1 DOC, UV absorbance at 260nm and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC

(1) Dissolved sample P-1, P-2, R-1, R-2, R-3 and R-4.

	P-1	P-2	R-1	R-2	R-3	R-4
DOC(mg/L)	4.4	12.5	2.7	3	3.4	3
UV260(mABS/cm)	88	146	55	75	61	85
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	20	12	20	25	18	28

(2) Dissolved sample PS-1, PS-2, S-1, S-2, S-3, S-4 and S-5.

	PS-1	PS-2	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
DOC(mg/L)	3	3.8	2.3	2	2	1.4	1.6
UV260(mABS/cm)	48	48	30	33	26	17	16
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	16	13	13	16	13	12	10

(3) Refractory dissolved organic sample PS-1, PS-2, S-1, S-2, S-3, S-4 and S-5.

	PS-1	PS-2	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
DOC(mg/L)	2.3	2.3	1.8	1.9	1.6	1.3	1.4
UV260(mABS/cm)	43	41	25	25	16	12	13
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	19	18	14	13	10	10	9

2. 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

各地点のろ過試料及び難分解性溶存有機物試料から得られたゲルクロマトグラムをFig.2に示すとともに, 各ピーク位置におけるUV260/DOCの値をTable 2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¹⁰⁾ため, 分子量20,000,000のBlue Dextranの溶出位置であったFraction No.32をみかけの分子量1500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とした. また, 各ピーク位置を分類するために, みかけの分子量1,500付近及び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つの画群に分割した.

Fig.2の各試料のゲルクロマトグラムより, 最も高分子域である画群に最大のピークを示したのは河川水R-2, R-3, R-4であり, これらのピークが示すUV260/DOCの値をTable 2で見ると, 約20(mABS/cm/(mg/L))と高いことが分かった. そのため, 河口域を除く河川水に含有する溶存有機物は, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が高く, 高分子側に分布する有機物を多く含むと考えられた.

次に, PS-1, PS-2, S-1~S-4のろ過試料(a)と難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムを比較すると, 生分解を受けることにより, 画群とに位置するピークは減少することが認められたが, 画群に位置するピーク値はほとんど減少しなかった. そのため, 低分子領域より高分子側の溶存有機物の方が生分解を受けやすいと考えられ, 低分子分画よりも高分子分画の方が炭素源として生物利用されやすいという知見¹¹⁾と一致する結果が得られた.

また, これらのピークのUV260/DOCをTable 2から読み取ると, 画群に位置するピークが示すUV260/DOCは, 他の画群に位置するピークが示すUV260/DOCより大きい値となったことから, 海水中では, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が比較的高く, 低分子側に分布する溶存有機物が難分解性溶存有機物として存在することが推察された.

一方, 難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムと海域に流入する陸域側のろ過試料であるP-1, P-2, R-1のゲルクロマトグラムを比較すると, 難分解性溶存有機物試料において認められた主なピークが画群とに分布していたのに対して, P-1では画群~, P-2とR-1では画群~の位置にそれぞれピークが認められた. そのため, 陸域から流入する画群とにピークを示す溶存有機物は難分解性溶存有機物としてほとんど残存しないことが分かった.

また、下水処理場放流水である P-1 のゲルクロマトグラムでは画群 にピークが認められなかったにもかかわらず、その放流地点である PS-1 のろ過試料(a)と難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムでは画群 にピークが認められたことから、低分子領域にピークを示す溶存有機物の一部は外来性由来でなく内部生産由来であると考えられた。

さらに、各地点の難分解性溶存有機物試料(b)に共通して認められるピークの位置が画群 とであったことから、海域の地点に係わらず難分解性溶存有機物を構成する有機物は、みかけの分子量 1,355~1,500 の間と低分子量域に分布することが示唆された。

結 論

本研究では、大阪湾の沿岸域から沖合にかけての表層水を対象として、難分解性溶存有機物の分子量分布特性及び構造特性について解析を行うとともに、大阪湾に流入する河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水についても同様に解析

を行い、陸域起源溶存有機物と難分解性溶存有機物の特性比較を行った。

その結果、沿岸域の表層水中に含まれる溶存有機物は、河川水中の腐植物質の影響を受けている可能性があること、陸域起源溶存有機物を構成する有機物の一部は難分解性溶存有機物として残存しないこと、海域の表層水中に含まれる芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が高い低分子量域の溶存有機物は生分解を受けにくいこと、難分解性溶存有機物を構成する有機物は概ね分子量 1,355~1,500 の間と低分子量域に分布することが示された。

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。

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

	P-1			P-2				R-1				R-2		
Fraction No.	32	39	58	32	44	57	66	33	46	58	65	32	35	47
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	7.0	15.9	20.4	1.1	11.4	2.8	17.1	2.9	13.8	2.3	15.8	12.7	19.7	16.5
	R-3			R-4			PS-1(a)				PS-1(b)			
Fraction No.	33	40	57	34	44	56	33	46	56	66	32	45	65	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	17.8	9.3	0.4	23.0	14.8	0.6	7.9	11.8	2.4	19.8	6.9	12.7	16.3	
	PS-2(a)			PS-2(b)			S-1(a)				S-1(b)			
Fraction No.	33	46	65	32	45	65	33	38	49	68	33	48	65	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	4.0	12.1	16.7	5.4	20.4	25.8	3.8	7.0	10.5	14.3	6.1	15.5	20.0	
	S-2(a)			S-2(b)			S-3(a)				S-3(b)			
Fraction No.	33	49	68	33	47	65	34	50	57	63	69	49	66	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	3.6	10.0	16.6	4.6	10.9	14.7	3.8	8.7	2.8	2.5	13.6	13.4	17.6	
	S-4(a)			S-4(b)				S-5(a)			S-5(b)			
Fraction No.	33	50	69	32	41	49	67	33	49	69	32	48	66	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	2.0	6.9	10.4	6.7	1.1	9.4	15.7	5.4	8.6	10.6	5.9	6.4	8.0	

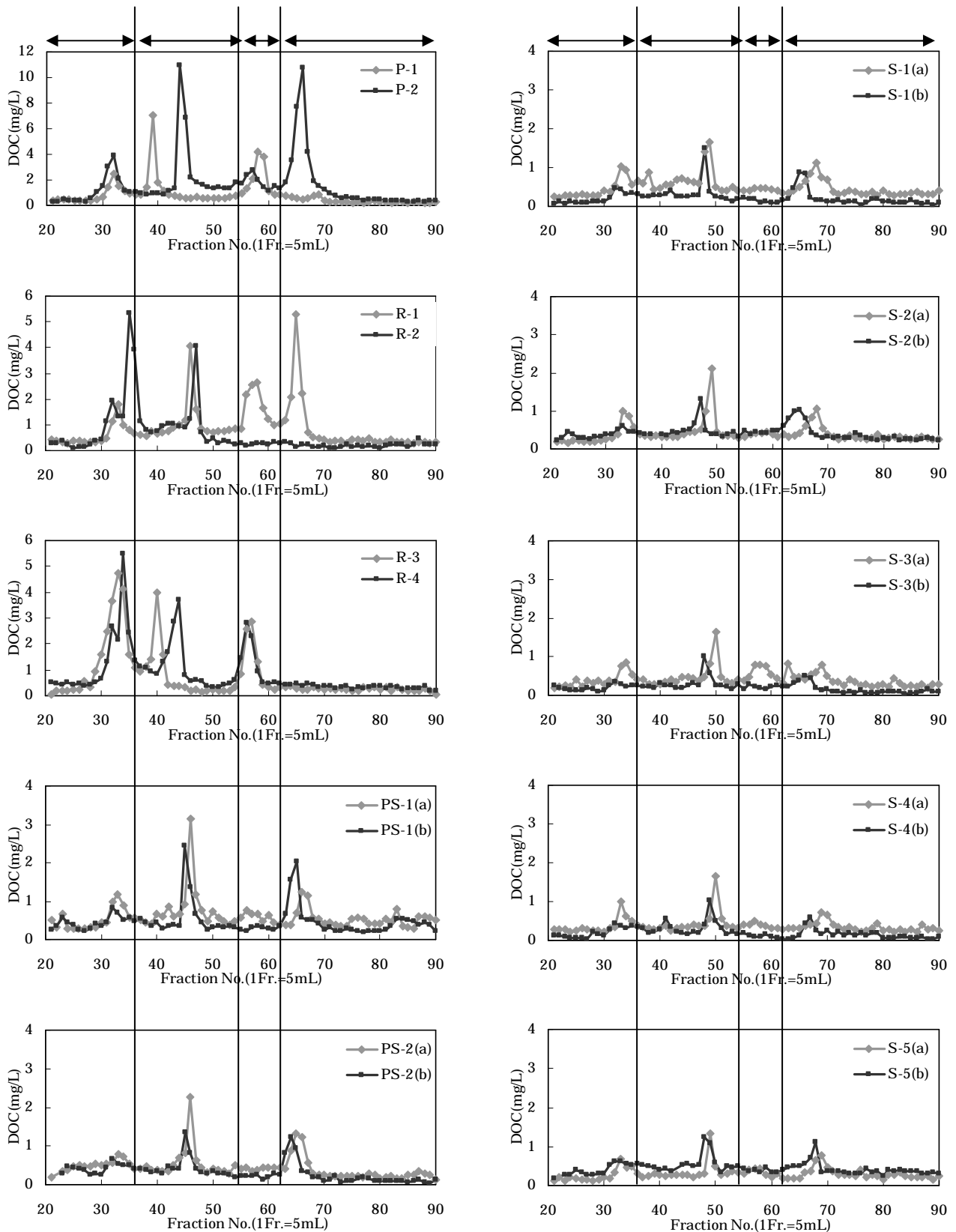


Fig.2 Gel chromatograms with Sephadex G-15 of dissolved samples (a) and refractory dissolved organic samples (b)
 The fraction group(, , and) were shown in upper the figure

文 献

- 1) 今井章雄:難分解性溶存有機物 環境儀 ,(13) , 4 - 5 , 独立行政法人国立環境研究所発行 , 茨城県 (2004)
- 2) 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)
- 3) 仲川直子 , 金澤良昭 , 梅本諭 , 上村育代 , 宮崎一 , 藤森一男 : 長期分解過程における大阪湾・播磨灘の有機物及び栄養塩の動態 . 兵庫県立健康環境科学研究所 , (5) , 84-88 (2008)
- 4) 小田泰史 , 今村修 , 山崎文雄 , 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)
- 5) 日本規格協会 : 工場排水試験方法 JIS K 0102 , 57 , 日本規格協会発行 , 東京 (1998)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 福島、今井ら : 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)
- 10) Sephadex : gel filtration in theory and practice, Pharmacia Fine Chemicals, 8
- 11) 今井 : 水環境における腐植物質の役割と分析法の進歩 . 水環境学会誌 , 27(2) , 2004

of refractory DOM had molecular weight from 1355 to 1500 at any point.

Abstract

The existence of the refractory organic matter has been pointed out as a reason that COD value doesn't decrease in Osaka Bay .

Dissolved organic matter (DOM) from inland and refractory DOM in surface water at Osaka Bay were examined by dissolved organic carbon, UV absorbance and analysis of molecular weight by gel chromatography .

These results suggested that a part of DOM from inland was biodegraded in sea water, the DOM in surface water with low molecular weight fraction was not biodegraded easily, and most

[資料]

兵庫県における PM_{2.5} 汚染の実態把握調査 (2)中坪 良平¹ 平木 隆年¹¹ 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 (2)Ryouhei NAKATSUBO¹ and Takatoshi HIRAKI¹¹ Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

兵庫県における PM_{2.5} 汚染の実態を把握することを目的とし、2007年11月から2008年10月までの1年間、芦屋、姫路および須磨において PM_{2.5} と PM_{10-2.5} の質量濃度と主要成分(炭素成分および水溶性イオン成分)の測定を行った。PM_{2.5} の平均値は、姫路が 16.9 μg/m³、須磨が 16.5 μg/m³、芦屋が 16.2 μg/m³ であった。PM_{10-2.5} の平均値は、姫路が 8.7 μg/m³、須磨が 8.4 μg/m³、芦屋が 8.0 μg/m³ であった。PM_{2.5} 中の炭素成分と水溶性イオン成分の合計値の割合は、芦屋で 82%、姫路で 77%、須磨で 81%を占め、PM_{2.5} の大半を占めていた。各成分の割合は、全地点で SO₄²⁻ の割合が最も高く、次いで有機炭素(OC)の割合が高かった。一方、PM_{10-2.5} 中の主要成分の割合は、芦屋で 47%、姫路で 43%、須磨で 46%を占め、PM_{2.5} と異なり炭素成分や水溶性イオン成分以外の割合が高かった。

はじめに

平成21年9月9日、環境省は空気動力学径が2.5 μm以下の大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の環境基準を告示した¹⁾。環境基準は、年平均値が15 μg/m³以下で、かつ、日平均値が35 μg/m³以下であることとされている。また、測定方法は米国の標準測定法を基本としたろ過捕集による質量濃度測定法(ろ過捕集法)、またはこの方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られる自動測定機による方法(自動測定法)とされている。

環境基準の達成状況を把握するためには、日平均値を一年以上継続して測定する必要があるため、多くの経費と労力を必要とするろ過捕集法よりも自動測定法が有効と考えられる。既存の自動測定機については、測定誤差等の問題が指摘されてきたが^{2), 3)}、温度や湿度の影響を低減する機種や、半揮発成分を補正する機種等が開発されており、

測定精度の向上が期待される⁴⁾。現在、環境省がろ過捕集法と国内で販売されている自動測定機との並行測定試験を実施しており、速やかな試験結果の公表と、今後の自動測定法の普及が望まれる。一方、PM_{2.5}低減対策を検討する上では、質量濃度だけでなく成分濃度の把握が重要であり、そのためにはろ過捕集法によるPM_{2.5}のサンプリングが必要である。ろ過捕集法によるPM_{2.5}の質量濃度と成分濃度の測定に関する日本国内での報告例は、名古屋市での測定⁵⁾や埼玉県での測定^{6), 7)}、環境省の調査報告⁸⁾等があるが、未だ少ないのが現状である。当研究センターでは、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年から当研究センター(須磨)で質量濃度のモニタリング調査を実施してきた。本サンプラーは、PM_{2.5}と同時に粒径10~2.5 μmの粗大粒子(PM_{10-2.5})を捕集することができるという特徴を有する。2003年にモニタリング地点を芦

屋に追加して2地点の並行測定を開始し、2003年から2007年における四年間のPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}質量濃度の測定結果をとりまとめ、前報⁹⁾で報告した。2007年からは、モニタリング地点を姫路に追加して3地点とし、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た。本報告では、2007年から県内3地点で実施しているPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}の質量濃度と主要成分濃度の測定結果について報告する。

方法

1. サンプルング地点および期間

サンプルングは、芦屋市精道町（芦屋市役所分庁舎屋上、地上高約10m：以下「芦屋」）、姫路市北条（兵庫県姫路総合庁舎屋上、地上高約20m：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、地上高約10m：以下「須磨」）の3地点で実施した（Fig. 1）。芦屋および須磨は兵庫県南東部の阪神圏内に位置し、姫路は兵庫県南西部の都市域に位置している。3地点の近傍に目立った固定発生源はないが、3地点とも自動車NO_x・PM法の対策地域に指定されている。芦屋のサンプル

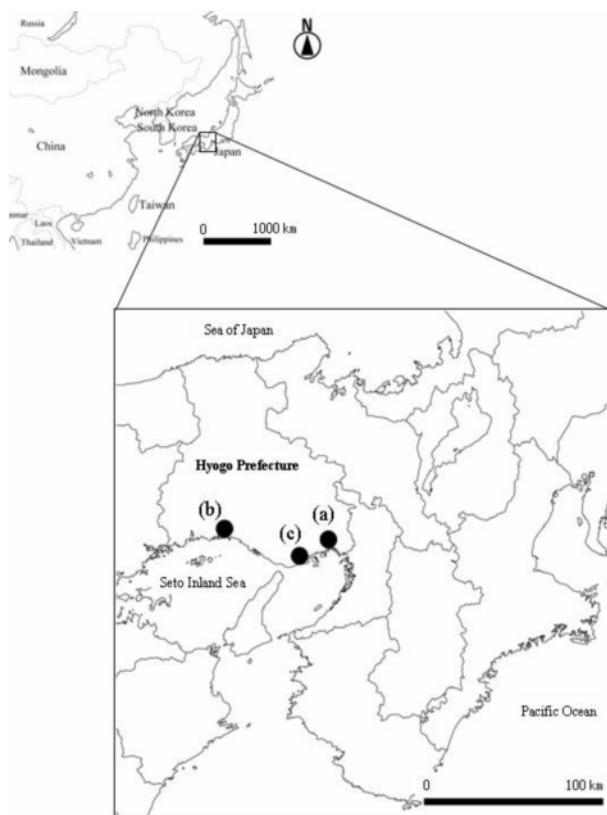


Fig.1 Location of the sampling sites. (a)Ashiya, (b)Himeji and (c)Suma, Hyogo Prefecture.

グ地点の約25m南には、国道43号とその上を高架構造で阪神高速3号神戸線が走っている。須磨のサンプルング地点の約60m西には阪神高速3号神戸線が高架構造で走り、約260m南西には国道2号が走っている。姫路のサンプルング地点近傍に交通量の多い幹線道路はない。

本報告では2007年11月から2008年10月までの1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}のサンプルングは、前報に従い、当センターで制作したPM_{2.5}サンプラー¹⁰⁾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。また、本サンプラーを用いて、PM_{2.5}と同時に粒径10～2.5 μmの粗大粒子(PM_{10-2.5})のサンプルングも行った。SPM（粒径10 μm以下の浮遊粒子状物質）のサンプルングは、新宅機械製作所製ローボリウムサンプラー（S2型サイクロン式分粒装置付）を用いて、流速20L/minで11mmの石英繊維フィルターに捕集した。質量濃度は、前報に従って秤量法により測定した。

3. 成分濃度の測定方法

炭素成分(有機炭素(OC)および元素炭素(EC))の測定は、Sunset Laboratory社製 OC/ECアナライザー（Dual Optical Lab Instrument Model）で熱分離・光学補正法により行った¹¹⁾。加熱プロトコルはIMPROVE（Interagency Monitoring of Protected Visual Environments）プロトコルを用いた。これは、1cm²に切り抜いたフィルター試料の断片を、ヘリウム雰囲気中で段階的に加熱し、温度が120、250、450、550まで揮発してくる炭素成分をOCとし、引続いて分析雰囲気を2%酸素と98%ヘリウムの混合気体に変化させ、温度が550、700、800で揮散する炭素成分をECとするものである。従来から用いられてきた熱分離法では試料の過熱過程でOCが熱分解により炭化しECとして測定されてしまうが、熱分離・光学補正法では、分析中に試料にレーザー光を照射し、透過光や反射光の強度を測定することによりOCの炭化分を補正することができる。本観測でのOCの熱分解補正は反射光により行った。OCの熱分離補正ではフィルターにレーザー光を照射するため、スポット状に捕集されるPM_{10-2.5}の場合、粒子に対して均一にレーザー光が照射せず、熱分解OCが正しく補正されない可能性がある。そのため、SPM

中の炭素成分からPM_{2.5}中の炭素成分を差し引いて粗大粒子 (PM_{10-2.5}) の炭素成分とした。水溶性イオン成分 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) は、フィルターの4分の1 (PM_{10-2.5}捕集フィルターは2分の1) を切り取って裁断し、25mLの超純水で30分振とう抽出したものを、DIONEX社製DX-300によりイオンクロマトグラフ法で測定した。

結果および考察

1. PM_{2.5}およびPM_{10-2.5}の質量濃度

Table 1にPM_{2.5}およびPM_{10-2.5}濃度の全期間の平均値, 最大値, 最小値, 標準偏差および変動係数を地点別に示した。PM_{2.5}濃度の平均値は, 姫路が最も高く16.9 μg/m³, 次いで須磨が16.5 μg/m³, 芦屋が16.2 μg/m³となった。PM_{10-2.5}濃度の平均値も姫路が最も高く8.7 μg/m³, 次いで須磨が8.4 μg/m³, 芦屋が8.0 μg/m³となった。また, PM_{2.5}濃度の最大値は, 姫路が他の2地点に比べ特に高く変動係数も大きかったことから姫路の濃度変動が大きい可能性が示唆された。Fig.2に, PM_{2.5}およびPM_{10-2.5}濃度の2週間測定値の推移を, 地点別に示した。PM_{2.5}濃度は, いずれの地点でも大きく変動しながら推移していた。それに比べるとPM_{10-2.5}の変動は小さかった。また, PM_{2.5}とPM_{10-2.5}の変動パターンは全地点で類似していた。PM_{2.5}は, 夏季に濃度が低下する傾向がみられたが 2009年1月下旬から2月上旬にかけては全地点で濃度が低くなっていた。また, 姫路のPM_{2.5}濃度は, 11月から3月にかけて他の2地点より高くなる傾向がみられた。

PM_{2.5}濃度の平均値は, 全地点において, 環境基準の年平均値 (15 μg/m³) を超過していた。芦屋と須磨では2003年から並行してPM_{2.5}の質量濃度を測定しており⁹⁾, 今回の報告とあわせて年平均値の推移をみると, 芦屋では2003年から2007年にかけて, 19.0 μg/m³, 19.5 μg/m³, 18.0 μg/m³, 17.5 μg/m³, 16.2 μg/m³となり, 経年的に濃度低下がみられた。同じく須磨では2003年から2007年にかけて, 18.2 μg/m³, 18.4 μg/m³, 17.2 μg/m³, 17.3 μg/m³, 16.5 μg/m³となり, 経年的な濃度低下がみられた。この濃度低下は, 測定方法や平均化期間は異なるが, 環境省調査による自排局や都市部一般局における調査結果(自動測定機による4月~翌年3月までの平均値)¹²⁾と一致しており, 本研究結果は全国的な調査結果と整合していた。一方, PM_{10-2.5}濃度の平均値は, 前報の2006年の結果 (芦

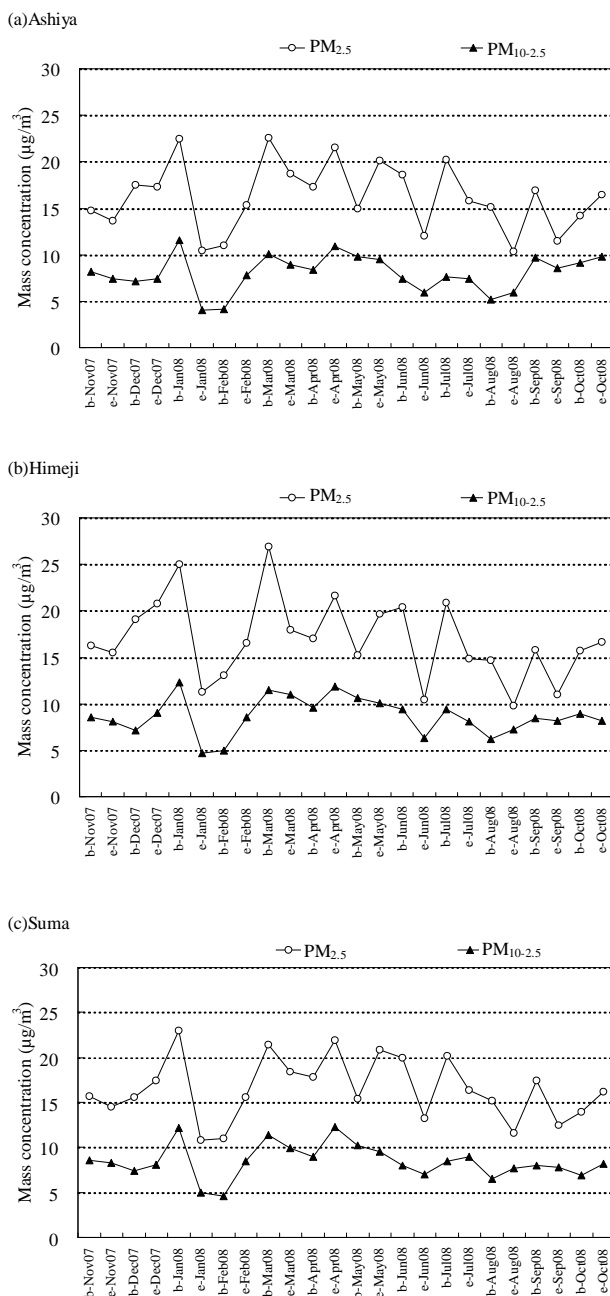


Fig.2 Trends of measured values of PM_{2.5} and PM_{10-2.5}, (a)Ashiya, (b)Himeji and (c)Suma, Hyogo Prefecture. The “b” and “e” on the horizontal axis is “begin” and “end”, respectively.

屋が9.6 μg/m³, 須磨が10.1 μg/m³) と本研究の2007年の結果 (芦屋が8.0 μg/m³, 須磨が8.4 μg/m³) を比較すると大幅な濃度低下がみられ, PM_{2.5}と異なる濃度低下の傾向を示していた。

Table 1 Annual average, maximum, minimum concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), standard deviation and coefficient of variation(%) of $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10-2.5}$ at three sampling sites.

		(n=24)		
		Ashiya	Himeji	Suma
$\text{PM}_{2.5}$	Ave.	16.2	16.9	16.5
	Max.	22.5	26.9	23.0
	Min.	10.4	9.8	10.8
	S.D.	3.7	4.3	3.5
	C.V.	22.5	25.6	21.1
$\text{PM}_{10-2.5}$	Ave.	8.0	8.7	8.4
	Max.	11.5	12.3	12.2
	Min.	4.1	4.7	4.6
	S.D.	2.0	2.0	1.9
	C.V.	24.5	23.0	22.4

Table 2 Annual average, maximum, minimum concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), standard deviation and coefficient of variation(%) of constituent concentration of $\text{PM}_{2.5}$ at three sampling sites.

		(n=24)									
Site		OC	EC	Cl	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Ashiya	Ave.	2.6	2.1	0.029	0.70	5.4	0.10	2.0	0.28	0.029	0.13
	Max.	4.1	3.0	0.083	2.9	9.0	0.21	3.1	0.57	0.095	0.19
	Min.	1.5	1.2	N.D.	0.048	2.2	0.065	0.98	0.15	N.D.	0.041
	S.D.	0.75	0.40	0.023	0.76	1.8	0.034	0.56	0.11	0.022	0.041
	C.V.	28.4	19.0	79.2	108.3	33.8	34.0	28.4	39.1	74.1	32.5
Himeji	Ave.	2.9	1.5	0.066	0.77	5.3	0.090	2.0	0.30	0.025	0.12
	Max.	4.4	2.2	0.30	2.80	9.1	0.16	3.1	0.67	0.11	0.21
	Min.	1.4	0.80	N.D.	0.030	2.3	0.059	1.0	0.12	N.D.	0.050
	S.D.	0.69	0.40	0.080	0.84	1.8	0.025	0.57	0.11	0.019	0.039
	C.V.	24.0	26.5	120.9	108.4	34.2	27.5	28.7	37.1	78.0	31.4
Suma	Ave.	2.6	1.9	0.026	0.54	5.7	0.12	2.0	0.29	0.027	0.13
	Max.	4.6	2.6	0.077	2.33	9.4	0.34	3.2	0.55	0.081	0.20
	Min.	1.6	1.3	N.D.	0.041	2.4	0.071	0.86	0.13	N.D.	0.056
	S.D.	0.61	0.33	0.018	0.58	1.9	0.060	0.65	0.10	0.018	0.037
	C.V.	23.0	17.0	69.4	107.5	33.8	51.8	32.3	36.4	68.3	29.7

Table 3 Annual average, maximum, minimum concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), standard deviation and coefficient of variation(%) of constituent concentration of $\text{PM}_{10-2.5}$ at three sampling sites.

		(n=24)									
Site		$\text{OC}^{\text{a)}$	$\text{EC}^{\text{a)}$	Cl	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Ashiya	Ave.	0.60	0.23	0.18	1.1	0.77	0.46	0.10	0.052	0.069	0.20
	Max.	1.3	0.86	0.50	1.7	1.2	0.63	0.28	0.090	0.10	0.45
	Min.	-	-	0.037	0.44	0.37	0.24	N.D.	0.033	N.D.	0.080
	S.D.	0.38	0.24	0.12	0.36	0.20	0.11	0.060	0.013	0.022	0.088
	C.V.	64.3	102.6	67.5	32.1	25.6	23.8	61.5	24.8	31.1	43.9
Himeji	Ave.	0.72	0.24	0.17	1.0	0.76	0.40	0.10	0.061	0.069	0.19
	Max.	1.1	0.69	0.45	1.6	1.3	0.53	0.34	0.10	0.10	0.28
	Min.	0.18	-	0.037	0.46	0.42	0.17	N.D.	0.035	N.D.	0.10
	S.D.	0.26	0.19	0.11	0.33	0.21	0.10	0.071	0.015	0.022	0.052
	C.V.	35.9	76.6	66.9	32.1	28.2	24.3	71.4	24.7	31.2	26.8
Suma	Ave.	0.50	0.14	0.25	1.3	0.74	0.56	0.10	0.057	0.080	0.17
	Max.	0.99	0.77	0.50	1.9	1.1	0.95	0.27	0.086	0.12	0.28
	Min.	-	-	0.054	0.48	0.36	0.22	N.D.	0.031	N.D.	0.094
	S.D.	0.24	0.19	0.12	0.37	0.21	0.18	0.057	0.012	0.024	0.050
	C.V.	47.5	131.2	48.2	29.2	28.3	31.9	58.3	20.8	30.1	29.8

a) The value that deduced OC (or EC) concentration of $\text{PM}_{2.5}$ from OC (or EC) concentration of SPM.

2. 成分濃度の特徴

2.1 粒径による差異について

$\text{PM}_{2.5}$ および $\text{PM}_{10-2.5}$ に含まれる各成分濃度の全期間の平均値, 最大値, 最小値, 標準偏差および変動係数を地点別に, Table 2およびTable 3に示した. また, Fig.3に $\text{PM}_{2.5}$ に占める各成分の平均割合

を, Fig.4に $\text{PM}_{10-2.5}$ に占める各成分の平均割合を示した. $\text{PM}_{2.5}$ に占める炭素成分, 水溶性イオン成分の合計値の割合は, 芦屋で82%, 姫路で77%, 須磨で81%を占め, 炭素成分と水溶性イオン成分が $\text{PM}_{2.5}$ の主要成分であった. 一方, $\text{PM}_{10-2.5}$ 濃度に占める炭素成分, 水溶性イオン成分の合計値の割合は,

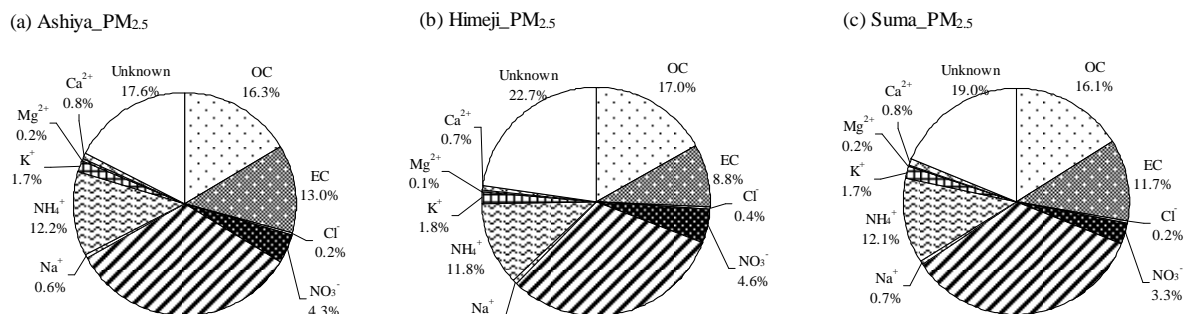


Fig.3 The ratio of a main components in PM_{2.5}, (a)Ashiya, (b)Himeji and (c)Suma.

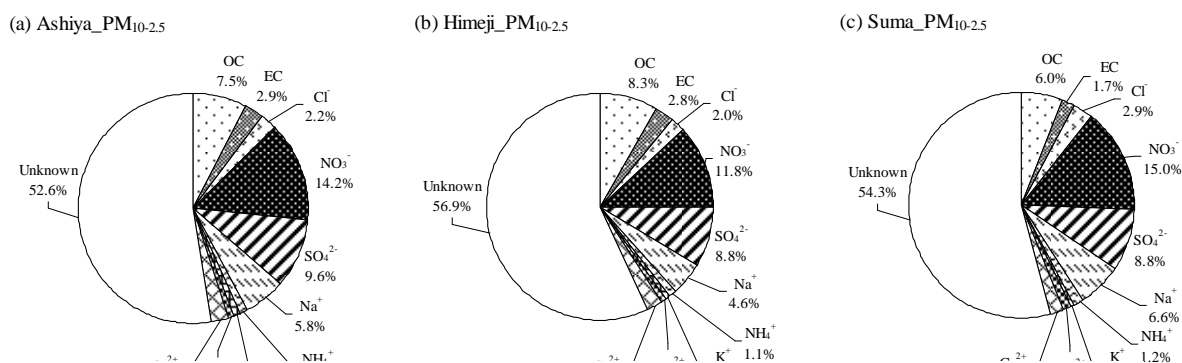


Fig.4 The ratio of a main components in PM_{10-2.5}, (a)Ashiya, (b)Himeji and (c)Suma.

芦屋で47%，姫路で43%，須磨で46%を占め，PM_{2.5}と異なって炭素成分や水溶性イオン成分以外（Fig.3, 4中のUnknown）の割合も高かった．人為起源の粒子は粒径が小さく，土壌粒子や海塩粒子などの自然起源の粒子は粒径が大きいことが知られており，本研究でもPM_{10-2.5}のUnknownには，測定対象成分以外の自然起源の粒子が多く含まれていると考えられた．成分別にみると，炭素成分はOC，ECともにPM_{10-2.5}よりPM_{2.5}中の濃度が高かったが，水溶性イオン成分についてはCl⁻，NO₃⁻，Na⁺，Ca²⁺がPM_{2.5}よりPM_{10-2.5}で高かった．大気中のCl⁻やNa⁺，Ca²⁺は海塩粒子や土壌粒子などの自然起源の粒子に多く含まれており，その影響でPM_{10-2.5}中の濃度が高くなったと考えられる．NO₃⁻は人為起源の粒子であるが，微小粒子と粗大粒子が存在していることが分かっている．

2.2 PM_{2.5}成分濃度の特徴

人為起源の粒子を多く含むPM_{2.5}について，地点や季節による成分濃度の特徴を考察した．

2.2.1 炭素成分について

Fig.5にPM_{2.5}質量濃度に占める割合が1%以上の成分について2週間平均値の推移を示した．OCの平均値は芦屋と須磨に比べ姫路が高く，PM_{2.5}に占めるOCの割合も姫路が高かった．2週間平均値の推移をみると，OCは全地点で晩秋～初冬季と春季に濃度が高くなる傾向がみられた．また，晩秋～初冬季では姫路が他地点に比べ高くなっていた．OCには化石燃料の燃焼等で直接排出される一次粒子と，揮発性有機化合物が光化学反応により粒子化して生成する二次粒子が存在している．大気境界層が安定形成される晩秋～初冬季には一次粒子の拡散が抑制されOC濃度が高くなり，光化学反応が活発になる春季には二次粒子の生成が促進されOC濃度が高くなったと考えられる．また，晩秋～初冬季に姫路のOC濃度が他地点に比べ高くなった原因としては，自然起源のOCの影響が一要因として考えられる．ノルマルアルカンや高級アルコール，脂肪酸等は，陸上高等植物の葉を起源とし，OCの一次粒子として存在している．兵庫県の森林地域は

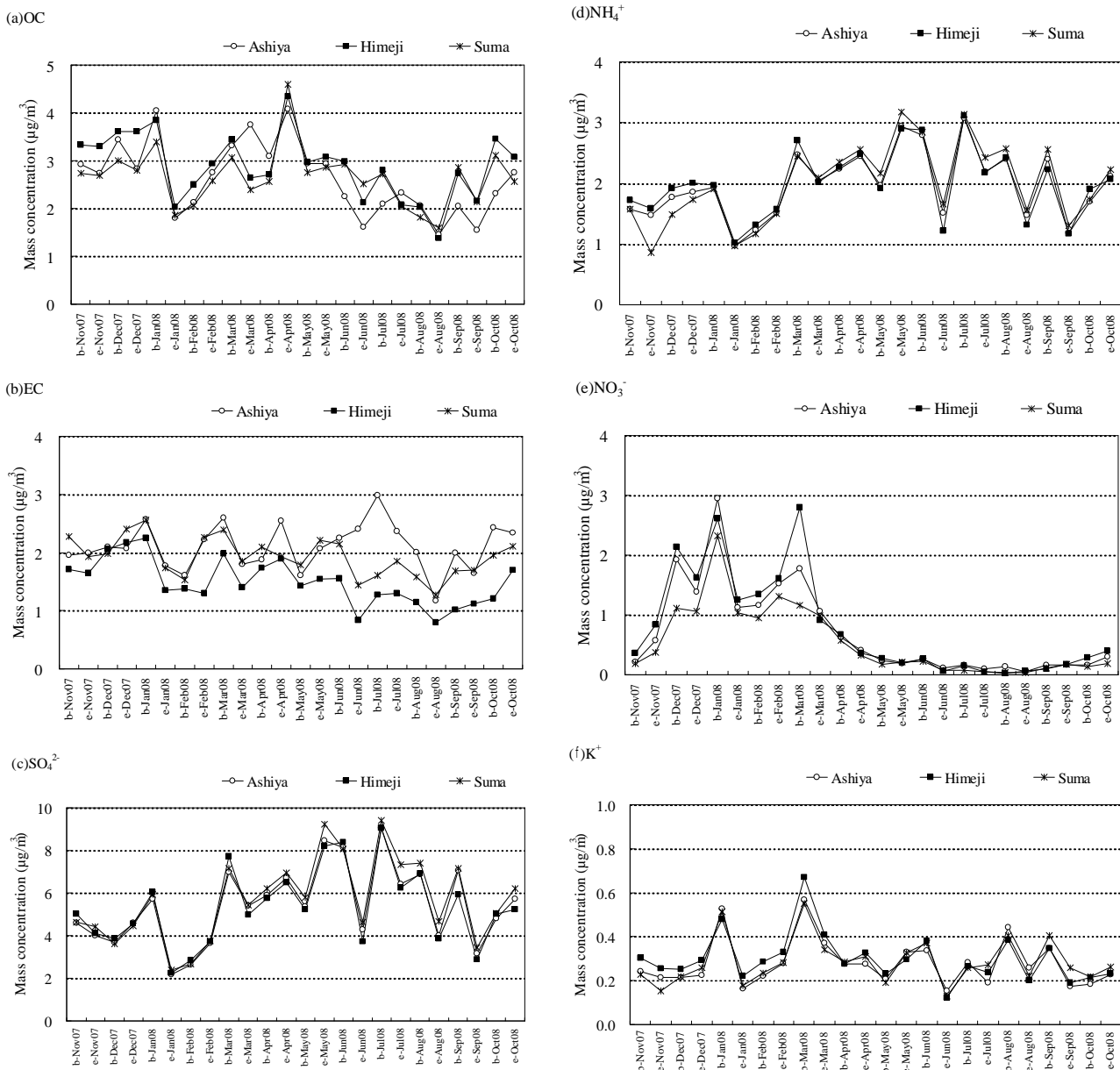


Fig.5 Trends of measured values of a components more than 1% in PM_{2.5} and PM_{10-2.5}, (a)OC, (b)EC, (c)SO₄²⁻, (d)NH₄⁺, (e)NO₃⁻ and (f)K⁺. The "b" and "e" on the horizontal axis is "begin" and "end".

県北西部に偏在しており、兵庫県の南西部に位置する姫路は、芦屋と須磨に比べ森林地域の影響を受けやすく、一次粒子が増加しやすい晩秋～初冬季にOC濃度が高くなったと考えられる。一方、ECの平均値は芦屋、須磨に比べ姫路が低く、PM_{2.5}に占めるECの割合も姫路が最も低かった。ECはディーゼル機関等燃焼由来の一次粒子とされており、姫路のサンプリング地点近傍には交通量の多い幹線道路がないためECの割合が低くなったと考えられた。また、姫路と須磨のEC濃度は、OCの一次粒子と同様に、晩秋～初冬季に濃度が高くなる傾向

がみられたが、幹線道路の北側に位置する芦屋⁹⁾では南風が卓越する初夏にも濃度増加がみられた。

2.2.2 水溶性イオン成分について

炭素成分を含めた全成分のうちSO₄²⁻の平均値が最も高く、全地点でPM_{2.5}の32～34%を占めていた。2週間平均値の推移をみると、SO₄²⁻は春季から夏季にかけて濃度が高くなる傾向がみられた。また、NH₄⁺は全地点で同程度の割合（約12%）を占め、春季から夏季にかけて濃度が高くなり、SO₄²⁻と類似の季節変化を示した。Fig.6に各地点におけるSO₄²⁻

と NH_4^+ の相関図を示した。三地点とも SO_4^{2-} と NH_4^+ の相関が非常に高く、 SO_4^{2-} と NH_4^+ が硫酸アンモニウムの化学状態で共存している可能性が示唆された。春季に SO_4^{2-} と NH_4^+ の濃度が高くなる原因としては、光化学反応が活発になるため、二次粒子である硫酸アンモニウムの生成が促進されたためと考えられる。夏季に濃度が高くなる原因としては高湿度の影響が一要因と考えられる。大気中で硫酸とアンモニアから硫酸アンモニウムが形成される際の前段階として二酸化硫黄(SO_2)から SO_4^{2-} への変換過程があり、この過程には液相反応が大きく寄与している。そのため、高湿度となる夏季に SO_2 から SO_4^{2-} への変換量が増加し、硫酸アンモニウムの形成が促進されたと考えられる。また、わずかではあるが、須磨の SO_4^{2-} 濃度が他地点に比べ夏季に高くなる傾向がみられた。これは海塩粒子にも SO_4^{2-} が存在しており、須磨は3地点で最も海に近いため、海風が卓越する夏季に SO_4^{2-} が高くなったと考えられる。米持ら⁷⁾は、2000年から埼玉県北部の一般環境において、フィルター法による $\text{PM}_{2.5}$ の観測を実施しており、1週間毎の質量濃度と主要成分の経年変化を報告している。その中では、 $\text{PM}_{2.5}$ の主要成分のうち硫酸塩の割合が最も高く、夏季には $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の半分以上を占めると報告している。また、 $\text{PM}_{2.5}$ のイオン当量濃度比を調べ、本研究と同様に SO_4^{2-} と NH_4^+ が硫酸アンモニウムの化学状態で存在していると考察している。本研究において、芦屋、姫路および須磨の全地点で SO_4^{2-} と NH_4^+ の相関が高かったことや、埼玉県でも同様の傾向がみられたことなどから、兵庫県内だけでなく、より広範囲での硫酸アンモニウムによる汚染が示唆された。

NO_3^- は $\text{PM}_{2.5}$ の3~5%を占めており、冬季に濃度が高くなる傾向がみられた。 NO_3^- はガスと粒子の平衡が気温により左右され、気温の低い冬季に粒子側に平衡が偏るため $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる NO_3^- の濃度が高くなったと考えられる。また、 NO_3^- は須磨の濃度が他地点に比べ低かった。須磨は芦屋ほどではないが、姫路に比べ幹線道路の影響を受けやすい。そのため、 NO_2 など自動車排ガスの影響を受けやすく NO_3^- も増加する可能性が考えられるが、今回の結果はそれに反していた。須磨の NO_3^- 濃度が最も低くなった原因については、今後も調査を継続して明らかにしていきたい。 K^+ は $\text{PM}_{2.5}$ の約2%を占め、冬季と春先に突発的に高濃度となる場合がみられたが明確な季節変化はみられなかった。その他

の水溶性イオン成分は、全て $\text{PM}_{2.5}$ 占める割合が1%未満で、 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度変動に及ぼす影響は小さいと考えられた。

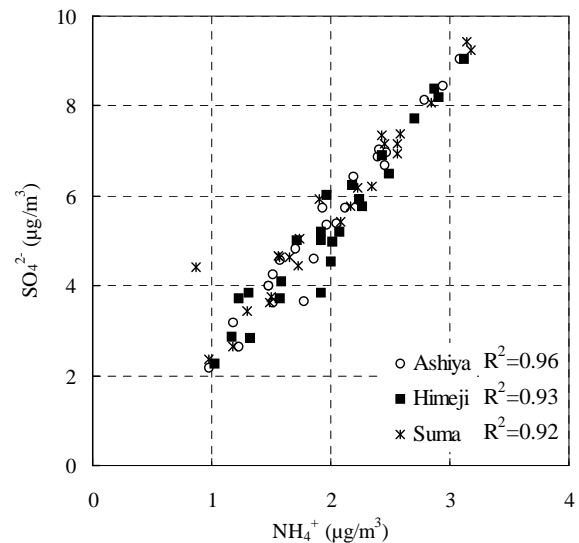


Fig.6 Correlation of all measured values of the mass concentration between SO_4^{2-} and NH_4^+ in $\text{PM}_{2.5}$.

結 論

2007年11月から2008年10月までの1年間、芦屋、姫路および須磨において、 $\text{PM}_{2.5}$ および $\text{PM}_{10-2.5}$ の質量濃度と主要成分（炭素成分および水溶性イオン成分）の測定を行い以下の結果を得た。

$\text{PM}_{2.5}$ の平均値は、姫路が $16.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、須磨が $16.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、芦屋が $16.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

$\text{PM}_{10-2.5}$ の平均値は、姫路が $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、須磨が $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、芦屋が $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

$\text{PM}_{2.5}$ 中の主要成分の割合は、芦屋で82%、姫路で77%、須磨で81%を占め、炭素成分と水溶性イオン成分で大半を占めていた。

$\text{PM}_{10-2.5}$ 中の主要成分の割合は、芦屋で47%、姫路で43%、須磨で46%を占め、 $\text{PM}_{2.5}$ と異なり炭素成分や水溶性イオン成分以外の割合が高かった。

炭素成分については、OCは姫路で高く自然起源の一次粒子の影響が考えられた。一方、ECは姫路で低く、周辺に交通量の多い幹線道路がないことが要因と考えられた。

$\text{PM}_{2.5}$ 中の割合は、全地点で SO_4^{2-} が最も高く、また NH_4^+ との相関が高いことから、硫酸アンモニウムによる広域的な汚染が示唆された。

文 献

- 1) 環境省:微小粒子状物質に係る環境基準について(告示)について(2009), <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11546>
- 2) Allen,G., Sioutas,C., Koutrakis,P., Reiss,R., Lurmann,W.F., and Roberts,T.P.: Evaluation of the TEOM Method for Measurement of Ambient Particulate Mass in Urban Areas, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 47,682-689 (1997)
- 3) Ayers,G.P., Keywood,M.D., and Gras,J.L.: TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations, *Atmospheric Environment.*, 33,3717-3721 (1999)
- 4) 長谷川就一, 高橋克行, 西川雅高: PM_{2.5}濃度測定におけるアーティファクトの影響検討, 第50会大気環境学会講演要旨集, 402 (2009)
- 5) 中島寛則, 酒井哲男, 北瀬勝, 山神真紀子: 名古屋市におけるPM_{2.5}濃度の成分濃度と発生源寄与率について, 名古屋市環境科学研究所報, 32, 13-17 (2002)
- 6) 米持真一, 梅沢夏実, 磯部充久, 松本利恵, 深井順子, 城裕樹, 関根健司, 相沢和哉: マルチノズルカスケードインパクター(MCI)サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質(PM_{2.5}及びPM_{2.5-10})の比較, 大気環境学会誌, 44, 211-221 (2009)
- 7) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵: 埼玉県北部のPM_{2.5}濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42, 129-142 (2007)
- 8) 環境省:微小粒子状物質暴露影響調査報告書(2007)
- 9) 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紀要 5, 117-122(2008)
- 10) 吉村陽, 小坂浩: PM_{2.5}長期モニタリングのためのサンプラーの試作, 兵庫県立健康環境科学研究所紀要, 2, 56-61 (2005)
- 11) Birch,M.E, Cary,R.A (1996) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25, 221-241
- 12) 中央環境審議会:微小粒子状物質に係る環境基準の設定について(答申), 別添1(2009)

[資 料]

兵庫県における春季の大気粉じん中金属成分の経日変化

藤原 拓洋¹ 平木 隆年¹¹ 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)

Daily Change of Metal Concentrations in Airborne Particulates in Spring in Hyogo Prefecture

Takuhiro FUJIWARA¹, Takatoshi HIRAKI¹¹ Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

大陸から大気粉じんが飛来しやすい春季において、TSP、粗大粒子、微小粒子を捕集し、金属成分定量分析および相関分析、後方流跡線解析を行った。最高重量濃度、2番目に高濃度のTSPが観測された調査日について金属成分濃度、後方流跡線を解析した結果、最高重量濃度のTSPが観測された調査日(3月11~12日)にはTSP中のCr, Zn, As, Sr, Pbも最高濃度となった。一方、2番目に高濃度のTSPが観測された調査日(3月17~18日)にはMg, Al, Mn, Feが最高濃度となった。また、3月11~12日には微小粒子の重量濃度が最高となり、3月17~18日には粗大粒子の重量濃度が最高になった。この2回の調査日について後方流跡線解析を行った結果、3月11~12日の後方流跡線は北京、天津等の上空を通過していたのに対し、3月17~18日の後方流跡線は中国の大都市部を通過していなかった。このことから、大気粉じんの飛来経路と金属成分濃度との関係が示唆された。

はじめに

近年における、砂漠化の進行などの自然環境の変化、経済成長に伴う都市化や工業化などによって、北京をはじめとする東アジアの各地で、世界各国の主要都市と比較して高濃度の大気粉じんが発生していることが報告されている¹⁾。また、北京では2001年から2005年にかけて大気粉じん中のカドミウム、ヒ素、鉛などの重金属類の濃度が増加しており、大気中における重金属汚染の深刻化が懸念されている²⁾。大陸で発生する粉じんは、偏西風により日本周辺まで移流されることが懸念されることから、粉じんの化学成分の把握や飛来過程の解明などが重要となっている。

本報で、気象条件により大陸から大気粉じんが飛来しやすくなる春季において、大気粉じんの日採取を行い、粉じんに含まれる成分の化学分析と飛来過程の解析を行った結果について報告する。

方 法

1. 調査地点及び期間

本調査は、2008年3月3日から4月6日にかけて、兵庫県環境研究センター(旧兵庫県立健康環境科学研究センター、神戸市須磨区、北緯34度38分57.232秒、東経135度7分55.243秒)屋上にハイボリュームエアサンプラーおよびローボリュームエアサンプラーを設置して行った。

2. 捕集方法

2.1 TSPの捕集

TSP(Total Suspended Particular)の日採取を行った。TSPは、ハイボリュームエアサンプラー(紀本電子工業社製 MODEL-120B)を用いて、流量1000L/minで24時間(午前10時~翌日の午前10時)、石英繊維ろ紙(Pallflex社製 2500QAT-UP)

上に捕集した TSP を捕集する前後の石英繊維ろ紙は、気温 20℃、湿度 50% のデシケーター内に 24 時間以上静置した後、電子天びん (METTLER TOLEDO 社製 AE240) を用いて重量を測定し、重量濃度法によって大気中 TSP 重量濃度を求めた。

2.2 粒径別の分級捕集

インパクターを装着したローボリュームエアサンプラー (新宅機械製作所製 S2 型) を用いた 2 段ろ紙法によって、粒径 2.5 μm 超、2.5 μm 以下に分級した粒子を流量 20L/min で捕集した。なお、本報では便宜上粒径 2.5 μm 超の粒子を粗大粒子 (Coarse particle)、2.5 μm 以下の粒子を微小粒子 (Fine particle) とする。

捕集は石英繊維ろ紙を直径 47mm にくりぬいた円形ろ紙を用い、TSP の捕集と並行して行った。捕集後のろ紙は、TSP を捕集したろ紙と同様の方法で秤量し、各粒径別粒子の大気中重量濃度を求めた。

3. 前処理

金属分析に供するろ紙は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル³⁾にしたがって前処理を行った。その方法を以下に示す。

TSP を捕集したろ紙から必要量 (49.28cm²) を分取した。分取したろ紙はテフロン製圧力容器に入れ、硝酸 (有害金属測定用) 10ml、過酸化水素 (原子吸光分析用) 1ml、ふっ化水素酸 (試薬特級) 2ml を加えた後、マイクロウェーブ分解装置 (CEM 社製 MDS2000) を用いて分解した。分解試料をホットプレート上で乾固後、硝酸 (2+98) に溶解させ、孔径 0.45 μm のディスパーザブルフィルターでろ過し、硝酸 (2+98) で 10ml にメスアップしたものを金属分析用試料溶液とした。

分級捕集を行ったろ紙については、半分の面積を切り取り、TSP を捕集したろ紙と同様の方法で処理し、金属分析用試料溶液とした。

4. 化学成分分析

TSP 試料については Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sr, Pb、粒径別に分級捕集した試料については Mg, Al, Mn, Fe, As, Pb の濃度を定量分析した。定量分析には誘導結合プラズマ質量分析装置 (Thermo Fisher Scientific 社製 X Series 2 ICP-MS) を用いた。

5. 後方流跡線解析

国立環境研究所地球環境研究センターが公開している後方流跡線解析ツール METEX を用いて、調査日の後方流跡線解析を行った。解析は高度

1000メートル、調査開始時間から 4 時間ごとを起点とし、72 時間さかのぼって行った。

結果

1. TSP 重量濃度

TSP 重量濃度の経日変化を Fig. 1 に示す。TSP の平均重量濃度は 47.7 μg/m³、最高濃度は 130.4 μg/m³、(3 月 11 ~ 12 日) であった。

粒径別粒子の重量濃度の経日変化を Fig. 2 に示す。粗大粒子の平均重量濃度は 16.8 μg/m³、最高重量濃度は 44.1 μg/m³ (3 月 17 ~ 18 日) であった。微小粒子の平均重量濃度は 26.0 μg/m³、最高重量濃度は 72.1 μg/m³ (3 月 11 ~ 12 日) であった。

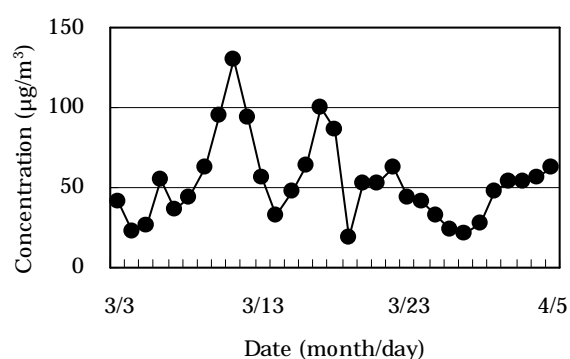


Fig.1 Daily change of TSP concentration (μg/m³).

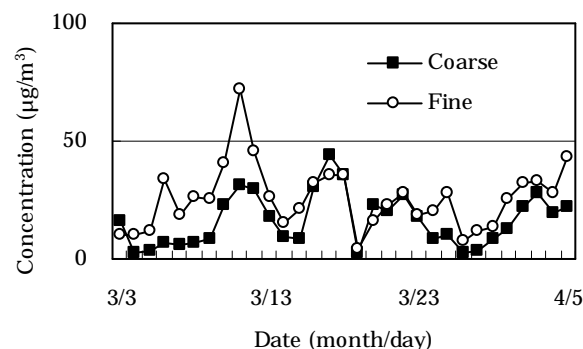


Fig.2 Daily change of coarse and fine particles concentration (μg/m³).

2. 金属成分濃度

2.1 TSP 中の金属成分濃度

TSP 中の金属成分濃度の経日変化を Fig.3(a) ~ (c) に示す。なお、濃度が検出限界未満の場合、検出限界の 1/2 の値を用いた。各金属成分の平均濃度は、Mg:383.5 ng/m³、Al:1137.2 ng/m³、

Cr:6.1 ng/m³, Mn:50.0 ng/m³, Fe:1593.3 ng/m³, Ni:7.0 ng/m³, Zn:156.6 ng/m³, As:4.5 ng/m³, Sr:17.0 ng/m³, Pb24.7 ng/m³であった。Mg,Al,Mn,Feは3月17~18日, Cr,Zn,As,Sr,Pbは3月11~12日, Niは4月4~5日に最高濃度を示した。

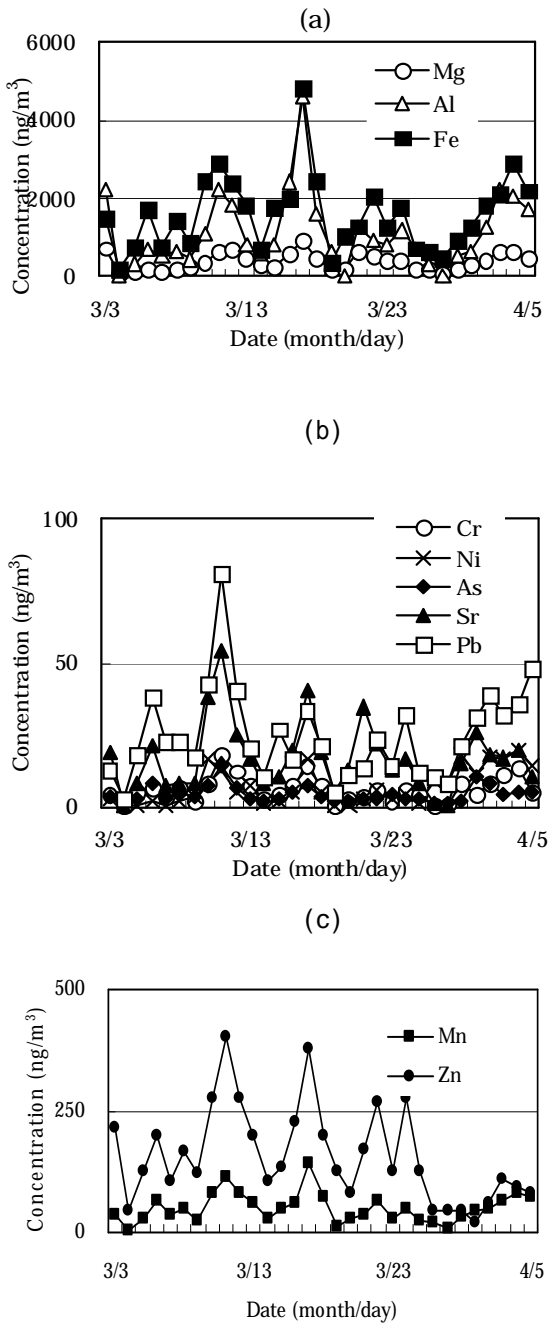


Fig.3 (a) ~ (c) Daily change of metals concentrations in TSP (ng/m³).

2.2 粒径別粒子中の金属成分濃度

粗大粒子中の金属成分濃度の経日変化をFig.4 (a) ~ (c) に示す。粗大粒子中の各金属成分の平均濃度は、Mg:196.8 ng/m³,Al:472.6ng/m³,Mn:

13.5ng/m²,Fe:733.7ng/m³,As:1.0ng/m³,Pb:5.2ng/m³であった。Mg,Al,Mn,Feは3月17~18日, Pbは3月11~12日, Asは3月3~4日に最高濃度を示した。

微小粒子中の金属成分濃度の経日変化をFig.5 (a) ~ (c) に示す。微小粒子中の各金属成分の平均濃度は、Mg:67.1ng/m³,Al:338.7ng/m³,Mn:16.0 ng/m³,Fe:433.2ng/m³,As:2.2ng/m³,Pb:18.3ng/m³であった。Mgは3月3~4日, Al,Feは3月17~18日, Mn,As,Pbは3月11~12日に最高濃度を示した。

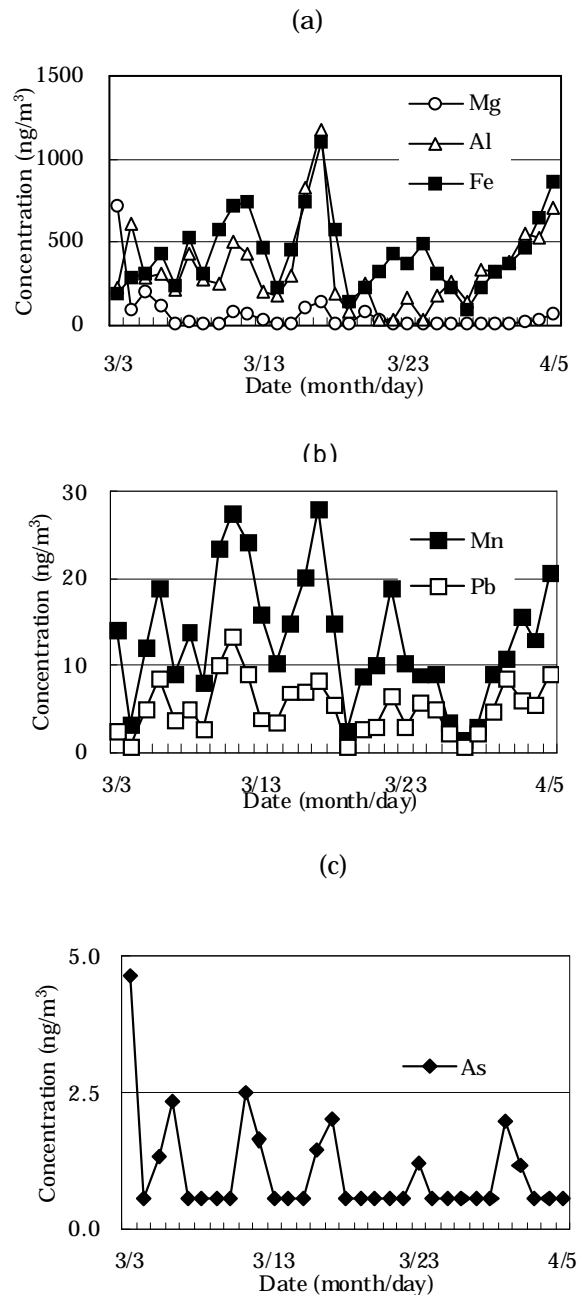


Fig.4 (a) ~ (c) Daily change of metal concentrations in coarse particles(ng/m³).

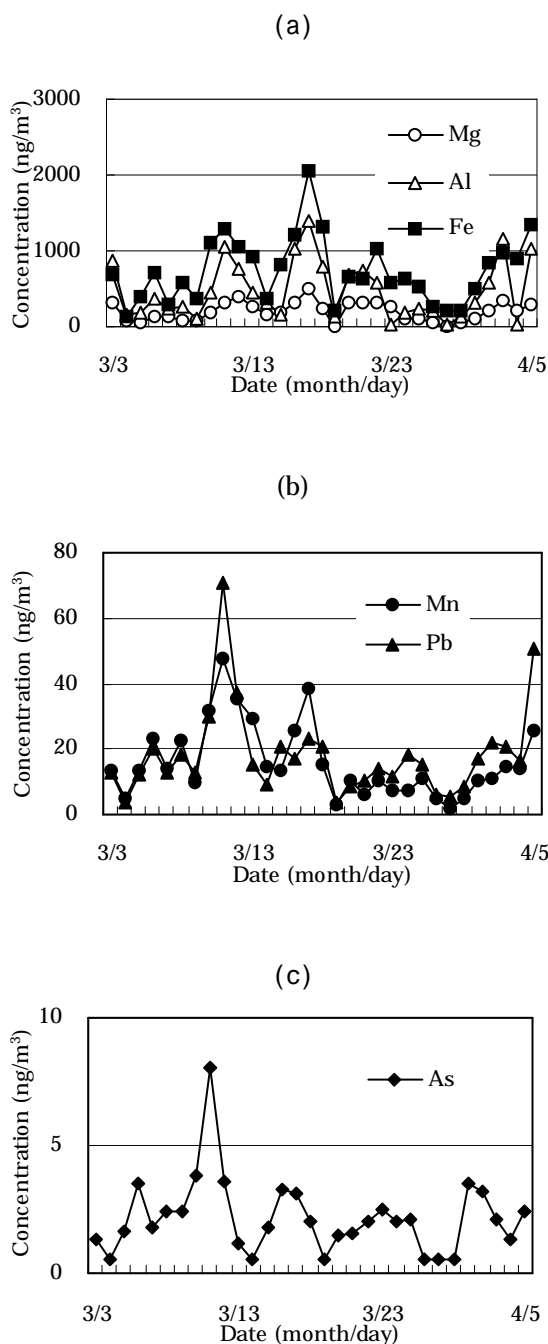


Fig.5 (a) ~ (c) Daily change of metal concentrations in fine particles (ng/m³).

3. 粒径別粒子重量濃度及び各金属成分濃度間の相関分析

粒径別に分級捕集した試料について、粗大粒子の重量濃度及び各成分濃度間の相関係数をTable 1, 微小粒子の重量濃度及び各金属成分濃度間の相関係数をTable 2 に示す。粗大粒子と 0.8

以上の高い相関を示したのは、Mg, Al, Feであった。各金属成分間については、MgとAlの間, FeとMg, Mnの間, MnとPbの間で高い相関が認められた。また、微小粒子と高い相関を示したのは、Mn, As, Pbであった。各金属成分間については、PbとMn, Asの間で高い相関が認められた。

Table 1 Correlation coefficients between metal components concentration in coarse particles. (N=31)

	Coarse	Mg	Al	Mn	Fe	As	Pb
Coarse	1	0.89	0.85	0.77	0.92	0.25	0.60
Mg		1	0.83	0.74	0.81	0.36	0.48
Al			1	0.70	0.79	0.44	0.51
Mn				1	0.88	0.41	0.86
Fe					1	0.28	0.73
As						1	0.29
Pb							1

Table 2 Correlation coefficients between metal components concentration in fine particles. (N=31)

	Fine	Mg	Al	Mn	Fe	As	Pb
Fine	1	-0.14	0.36	0.82	0.72	0.90	0.93
Mg		1	0.13	0.11	-0.04	-0.02	0.00
Al			1	0.54	0.71	0.33	0.29
Mn				1	0.79	0.75	0.82
Fe					1	0.60	0.62
As						1	0.92
Pb							1

4. 後方流跡線解析

調査期間中に観測されたTSP重量濃度の2回のピークにあたる3月11~12日, 3月17~18日の後方流跡線解析を行った結果をFig.6 (a), (b)に示す。TSP中のCr, Zn, As, Sr, Pbがもっとも高濃度となった3月11~12日の後方流跡線は、内モンゴル方面から北京, 天津, 朝鮮半島上空を通過していた。他方, TSP中のMg, Al, Fe, Mnが最も高濃度となった3月17~18日の後方流跡線は、モンゴル, ロシア方面から中国の遼寧省, 朝鮮半島上空を通過していた。

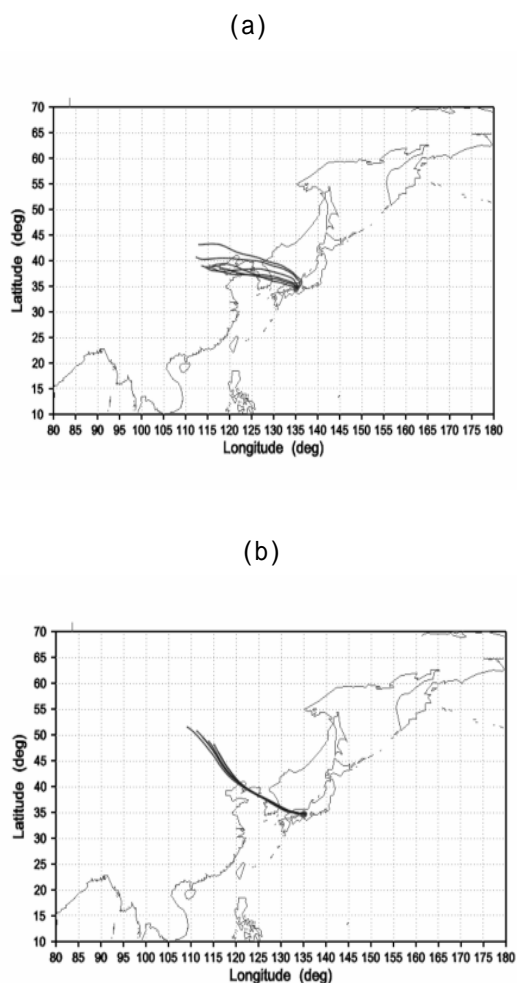


Fig. 6 (a),(b) 72-hour Backward trajectory Analysis on the days when highest concentration of TSP [(a):3/11~12] and second highest concentration of TSP [(b):3/17~18].

考察

兵庫県に飛来する黄砂の実態を把握するため、黄砂時のTSP、粗大粒子、微小粒子を捕集し、金属成分分析、相関分析および後方流跡線解析をおこなった。

粒径別粒子重量濃度と各金属成分濃度間の相関分析を行った結果、粗大粒子の重量濃度と0.8以上の高い相関を示したMg, Al, Feは土壌中の主要成分であり⁴⁾、捕集された粗大粒子は主に土壌に由来すると考えられる。一方、微小粒子と高い相関を示したMn, As, Pbについて、As, Pbは主な発生源として石炭燃焼や金属精錬などが知られており⁵⁾土壌中には微量にしか存在していない⁶⁾。Mnについては、鉄鋼工業と土壌が主な発生源と考えられている⁷⁾。このことから、微小粒子については

主に自然起源以外からの寄与が考えられる。

TSP中の金属成分分析を行った結果、最高重量濃度のTSP($130.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)が観測された3月11~12日にはCr, Zn, As, Sr, Pbも最高濃度となった。また、二番目に高重量濃度のTSP($99.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)が観測された3月17~18日にはMg, Al, Mn, Feが最高濃度となった。また、粒子を粒径により分級捕集した結果、微小粒子は3月11~12日、粗大粒子は3月17~18日に最高濃度が観測された。この差について、両調査日の後方流跡線解析をおこなった結果、3月11~12日の後方流跡線は内モンゴルから北京や天津等の大都市の上空を通過していたのに対し、3月17~18日はモンゴル、ロシア方面から中国の遼寧省、朝鮮半島を通過していた。このことから、3月11~12日に飛来した粒子は、主に人為発生源に由来する一方、3月17~18日に飛来した粒子は、主に自然起源に由来すると考えられる。

結論

兵庫県環境研究センター屋上において実施した、TSP、粗大粒子、微小粒子中の金属成分定量分析、相関分析及び後方流跡線解析を行い、以下の結果を得た。

粗大粒子、微小粒子重量濃と金属成分濃度の相関分析を行ったところ、粗大粒子は主に自然起源、微小粒子は主に人為発生源に由来すると考えられる。また、TSP重量濃度について、調査期間中に観測された2回のピークに着目して解析を行った結果、3月11~12日にはCr, Zn, As, Sr, Pbといった、土壌中に微量にしか存在しない成分、3月17~18日にはMg, Al, Mn, Feといった、土壌中に比較的多く存在する成分が最高濃度となった。また、3月11~12日には微小粒子濃度、3月17~18日には粗大粒子濃度がそれぞれ最高となった。

以上の金属成分定量分析、相関分析の結果と、3月11~12日、3月17~18日の後方流跡線解析の結果から、3月11~12日に飛来した大気粉じんは主に人為発生源に由来しており、3月17~18日に飛来した大気粉じんは主に自然起源に由来していたと考えられる。

文献

- 1) 国立天文台 編：理科年表環境編 第2版, p. 89-90, 丸善, 東京 (2006)

- 2) 笠原三紀夫，東野達 編：エアロゾルの大気環境影響， p. 26-30，京都大学学術出版会，京都 (2007)
- 3) 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 (2008)
- 4) 山崎慎一：代表的無機成分． 岩田進午，岡高明，喜田大三，鈴木満 編，土の環境圏， p. 182-185，フジ・テクノシステム，東京 (1997)
- 5) 菊池良栄，吉村啓司，高田真，菅原辰徳，紀本岳志，尾関徹，梶川正弘，世良耕一郎，小川信明：大気粒子状物質 (PM) の発生源について． NMCC 共同利用研究成果報文集， 13， 223-229 (2005)
- 6) 織田久男：微量元素． 岩田進午，岡高明，喜田大三，鈴木満 編，土の環境圏， p. 186-193，フジ・テクノシステム，東京 (1997)
- 7) 溝畑朗，真室哲雄：堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定()． 大気汚染学会誌， 15， 198-206 (1980)

[資 料]

パッシブサンプラーによる大気中 NH₃ 濃度測定における誤差要因堀江 洋佑¹ 藍川 昌秀¹ 平木 隆年¹¹ 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)Factors to control precision in measuring ambient NH₃ concentration
by Ogawa passive samplerYousuke HORIE¹, Masahide AIKAWA¹ and Takatoshi HIRAKI¹¹ Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

パッシブサンプラーを使用して大気中の NH₃ 濃度を測定する際の、ブランクをもたらず要因を調査・考察した。ろ紙をサンプラーに装着することによるブランク（操作ブランク）はろ紙 1 枚あたり 0.36 μg(NH₄⁺換算)であった。また、ろ紙をサンプラーに装着した後、一定期間保存することによりブランク値が上昇した。

はじめに

アンモニア (NH₃) は大気中では塩基性のガスであるが、地表面に沈着した後、硝化作用を受ける過程で酸性物質として働くことから、酸性沈着を考える際や、環境中の窒素循環を考える上で重要な物質である¹⁾。

しかし、NH₃の空間濃度分布や発生量については、欧米では経年的に公表されているが、日本では1994年度の発生量が推計されている²⁾もののそれ以降の数値は公表されておらず、また研究事例が少ない³⁾ため、さらに研究が必要である。また、近年の研究から、NH₃の乾性沈着量はNH₄⁺の湿性沈着量と同程度であることが示されている⁴⁾。

大気中のNH₃濃度の測定には拡散デニューダ法、フィルターパック法、パッシブ法などが用いられるが、粒子からのガス化やガスからの粒子化などの変化（アーティファクト）が起こりやすく、大気中のNH₃濃度を正確に測定することは困難である。拡散デニューダ法はアーティファクトの影響は少ないと考えられるが、高価で操作手順も複雑である。フィルターパック法は安価で操作手順も

簡易であるがアーティファクトによる影響は避けられない。パッシブ法は、電源や高価なサンプラーを必要としないため多地点で同時に測定を行うことが可能であることや、大気中のNH₃濃度を測定する際のアーティファクトの影響が小さいことから、近年再評価されつつある。その一方で、操作ブランク値がサンプル濃度に対して比較的大きく無視できない⁵⁾という結果が報告されるなど、測定精度にはまだ課題があると考えられる。

本研究では、小川式 (0式) パッシブサンプラーによるNH₃濃度の測定精度を向上させるために、測定において誤差要因となる操作ブランク及び保存中のブランクの経時変化について調査・考察した。

方 法

1. 試料採取及び化学分析手法

1.1 試料採取

大気中のNH₃の採取にはパッシブサンプラー (小川商会 OGAWAサンプラー (短期型))及びろ紙 (小川商会 OG-SN-17) を使用した。ろ紙の保存にはアルミバッグ (生産日本社 ラミジップAL-22)

を使用した。

1.2 化学分析

ろ紙の抽出は、ろ紙をポリプロピレン容器（アズワン アイボーイ広口びん50mL）に入れ、10mLの純水を入れた後20分間振とうして行った。抽出溶液中の NH_4^+ をイオンクロマトグラフ（DIONEX社 DX-300）により分析・定量した。

2. 検討項目及び手法

2.1 ブランク値

NH_3 を0式パッシブサンプラーで測定する際の以下のブランク値を調べた。

ブランク値：ろ紙を直接ポリプロピレン容器に入れて抽出した場合のブランク値。

操作ブランク値：ろ紙を一度サンプラーに装着した後取り外してからポリプロピレン容器に入れて抽出した場合のブランク値。

2.2 保存中に起こる経時変化

ろ紙をサンプラーに装着した状態で保存した際の、保存中に起こる経時変化を調べた。ろ紙をサンプラーに装着した後、アルミバッグに入れて1,2,4,6週間保存した際の、ろ紙から抽出される NH_4^+ の経時変化を調べた。その際、各サンプラーは同一のアルミバッグに入れて保存した。

結果及び考察

1. ブランク値

ろ紙1枚あたりのブランク値及び操作ブランク値はブランク値：N.D. (n=3), 操作ブランク値：0.36 μg (n=3) (NH_4^+ 換算した際の中央値)であった。

操作ブランクにおいて NH_4^+ が検出された原因としては、ろ紙をサンプラーに装着してとり外す操作の間に空気中の NH_3 が吸着したこと、サンプラーの洗浄が不十分であったためにサンプラーの汚染がろ紙に影響を与えたことが考えられた。

大気中の NH_3 濃度は、ろ紙を装着したサンプラーを一定期間大気に暴露した後の測定値からブランク値を引くことによって求める。しかし、今回の実験から、操作ブランクにおいても NH_4^+ が検出されたことから、実用にあたってはブランク値として操作ブランク値を加えるかあるいは操作ブランク

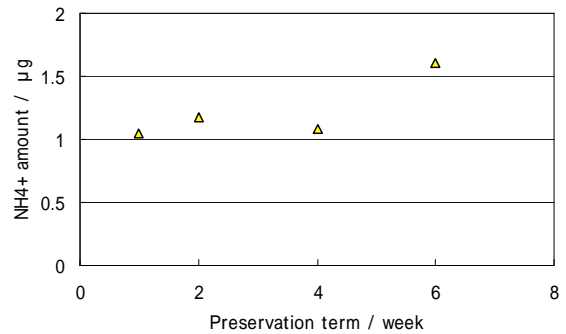


Fig.1 NH_4^+ amount per a filter paper preserved by aluminum bag shows median value (n=3 for 1,2,6 week and n=2 for 4week).

値を低減することが必要であると考えられた。

2. 保存中に起こる経時変化

ろ紙をサンプラーに装着し、アルミバッグに入れて1,2,4,6週間保存した後の NH_4^+ 検出量をFig.1に示す。

Fig.1より、アルミバッグに入れて保存した場合でも、全ての試料で検出量がブランク値、操作ブランク値よりも大きくなった。また、中央値では6週間保存したサンプルの検出量が最も多くなった。

ブランク値及び操作ブランク値よりもアルミバッグ保存後の検出量が多くなった原因としては、実験操作中に大気中の NH_3 を吸着した可能性及び各サンプラーを取り出す際のアルミバッグの開閉時にアルミバッグ内に取り込まれた空気中の NH_3 が、アルミバッグに残っているサンプラーに吸着した可能性が考えられた。また、中央値では6週間保存したサンプルの検出量が最も多くなったが、2週間保存したサンプルにおいても検出量が多くなる場合があったことから、経時変化については検討方法を変更してさらに検証することが必要であると考えられた。

結 論

0式パッシブサンプラーを使用して大気中の NH_3 濃度を測定する際の誤差要因について検証した。その結果、以下のことが明らかとなった。

ろ紙をサンプラーに装着する操作により、0.36 μg (NH_4^+ 換算)の NH_3 がろ紙に吸着された（操作ブ

ランク).

ろ紙をサンプラーに装着してアルミバッグに入れ,1,2,4,6週間保存した場合,保存後の全ての試料で,操作ブランク値よりもNH₄⁺検出量が多かった.

アルミバッグに入れて保存した場合,中央値では保存期間が6週間の場合において検出量が最も多くなったが,2週間のサンプルにおいても検出量が多くなる場合があったことから,今後,保存期間の延長や試料の保存の方法の変更(保存の期間の違い毎にアルミバッグを分ける)及び検体数の増加等により検証の精度を高めていく必要がある.

文 献

1) 林健太郎:人間活動に伴う窒素負荷におけるアンモニアの重要性.第48回大気環境学会年会講演

要旨集, p. 240-243 (2007), 岡山

2) 神成陽容,馬場剛,速見洋:日本におけるアンモニア排出の推計.大気環境学会誌, **36**, 29-38 (2001)

3) 松田和秀,高橋章,林健太郎,反町篤行:東アジアにおける乾性沈着フィールド研究.大気環境学会誌, **42**, 261-270 (2007)

4) 林健太郎,駒田充生,宮田明:インファレンシャル法によるアンモニア性窒素の乾性沈着量の推計 気孔からのアンモニア揮散及び地表のぬれの沈着速度への影響.大気環境学会誌, **41**, 78-90 (2006)

5) 野口泉ら:パッシブサンプラー,フィルターパック,拡散デニューダ法によるアンモニア濃度測定と比較.第50回大気環境学会年会講演要旨集, p. 551 (2009), 横浜

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1号

発行 平成22年3月

発行者 園田竹雪

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/>