

奈良県における大気粉じん中の多元素測定と解析

志村優介・上林政貴・村上友規・吉田実希・久保友佳子・杉本恭利

Multielement Quantitation and Analysis of Airborne Particulates in Nara Prefecture

SHIMURA Yusuke・KAMBAYASHI Masaki・MURAKAMI Yuki・YOSHIDA Miki・KUBO Yukako and
SUGIMOTO Kiyotoshi

緒言

都道府県は大気汚染防止法第22条に基づき、有害大気汚染物質とPM_{2.5}の常時監視を実施している。当センターでは有害大気汚染物質（分級していない大気粉じん）のうち無機元素は5元素、PM_{2.5}の無機元素は32元素を測定している。PM_{2.5}は多元素のデータが蓄積されているが、大気粉じんは測定項目が少なく十分なデータがない。そのため、大気粉じんでも多元素の測定を行うことで様々な解析に応用できると考えられる。大気中の粒子状物質の粒径分布は粗大粒子側と微小粒子側にそれぞれピークを持つ二峰性の分布であり（図1）、PM_{2.5}を測定することで微小粒子を、分級していない大気粉じんのデータからPM_{2.5}のデータを差し引くことで粗大粒子をそれぞれ評価できる。現在大気粉じんの捕集には石英繊維製フィルタを用いているが、Na, Al, K, Caなどの元素はブランクが高く測定困難である。そこで、不純物が少なくPM_{2.5}の捕集にも使用されるPTFE製フィルタを捕集に用いることを検討した。本研究では、PTFE製フィルタを用いてより多種類の無機元素が測定できるか検証したうえで、実サンプルの測定を行い、PM_{2.5}のデータと合わせて解析を行った。

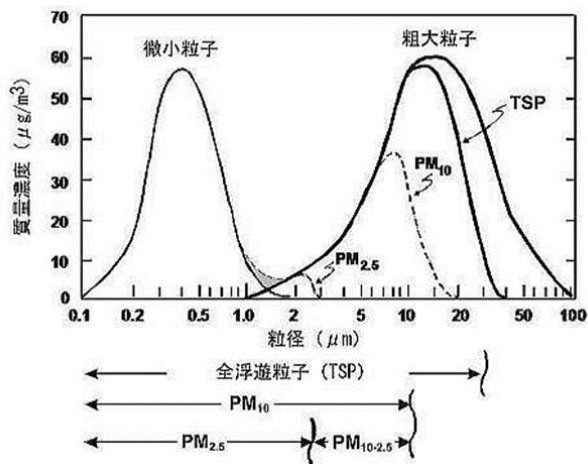


図1 大気中粒子状物質の粒径分布

方法

1. 分析方法及び定量下限値の算出

石英繊維製フィルタ及びPTFE製フィルタを用いた際の各元素の定量下限値について確認した。石英繊維製フィルタはPALL社製2500QAT-UPを、PTFE製フィルタは住友電工ファインポリマー製ポアフロンWP500-50を用いた。捕集の条件を表1に示す。各元素の定量下限値はフィルタの操作ブランク値を測定し、その標準偏差の10倍から求めた。石英繊維製フィルタは88 cm²、PTFE製フィルタは22 cm²を切り出し圧力酸分解容器に入れ、硝酸6 ml、フッ化水素3 ml、過酸化水素1 mlを加え圧力酸分解を行った。この分解液を濃縮し、5%希硝酸で希釈、定容してICP-MSにより各元素の濃度の測定を行った。分析のフローチャートを図2に示す。ICP-MSの測定条件は環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従った²⁾。

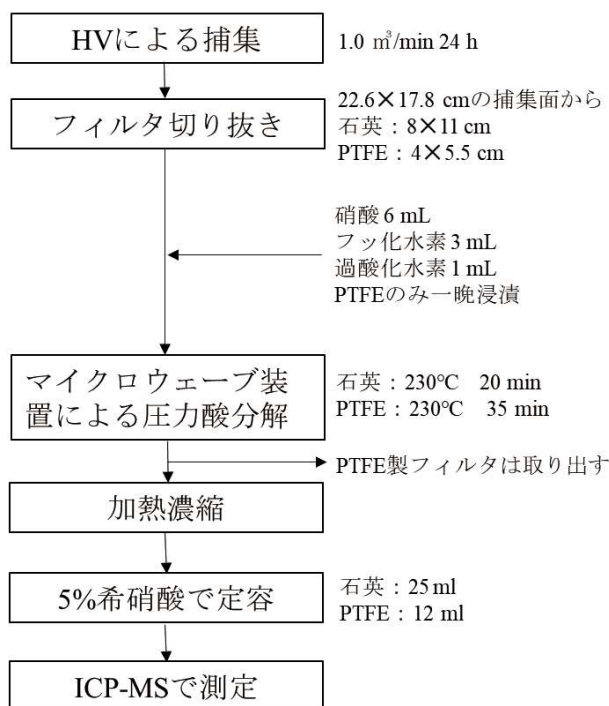


図2 大気粉じん分析のフローチャート

表1 大気粉じんの捕集条件

	石英繊維製フィルター	PTFE製フィルター
使用フィルター	PALL社製 2500QAT-UP	住友電工 ファインポリマー製 ポアフロムWP500-50
捕集条件	1 m ³ /min, 24時間	
捕集機器	紀本電子工業製 ハイボリウムエアサンプラー	
捕集場所	保健研究センター屋上	
捕集時期	5/9～5/24・7/20～8/4・10/19～11/2・1/18～2/2 (PM _{2.5} 捕集期間と同じ・平日のみ)	

表2 各元素の定量下限値

	石英 (ng/m ³)	PTFE (ng/m ³)	PTFE/石英 (%)
Be	0.0079	0.0016	20
Na	32	6.8	22
Al	130	24	19
K	15	0.95	6.5
Ca	30	9.3	31
Sc	0.051	0.0059	11
Ti	4.5	0.35	7.9
V	0.029	0.0017	5.9
Cr	5.6	0.081	1.4
Mn	0.51	0.064	12
Fe	27	13	48
Co	0.034	0.0022	6.6
Ni	1.8	0.72	40
Cu	0.53	0.024	4.5
Zn	2.8	0.36	13
As	0.016	0.0039	25
Se	0.0045	0.0022	48
Rb	0.012	0.0014	12
Sr	0.30	0.012	3.8
Mo	17	0.0036	0.021
Cd	0.0055	0.00090	16
Sb	0.079	0.0059	7.5
Cs	0.0014	0.0011	75
Ba	4.3	0.029	0.68
La	0.12	0.0010	0.84
Ce	0.23	0.00084	0.36
Sm	0.071	0.0013	1.9
Hf	0.25	0.00041	0.16
Ta	0.0061	0.00021	3.5
W	0.043	0.0048	11
Pb	0.30	0.0087	2.9
Th	0.23	0.00017	0.07

2. 抽出率の確認

PTFE製フィルターはフッ化水素と反応せず、折りたたまれたフィルタの間に粉じんが未分解のまま残留する恐れがある。そのため、一度の酸分解でPTFE製フィルター上の粉じんが十分に分解できたか、元素別に確認した。大気粉じんを捕集した同じフィルタを2回酸分解し、1回目の分解液と2回目の分解

液に含まれている元素の濃度をそれぞれ測定した。(1回目の分解液の濃度)/(1回目の分解液の濃度+2回目の分解液の濃度)×100を抽出率(%)と定義し、この値が90%を超えていれば1回の酸分解で十分に分解できていると判断した。

3. 石英繊維製フィルターとの測定値の比較

PTFE製フィルタの測定値が従来の石英繊維製フィルターと一致するか確認した。石英繊維製フィルターとPTFE製フィルターで10日間大気粉じんの並行採取を行い、両者の測定値が一致するか確かめた。基準として、二重測定の判断基準(環境省マニュアル)²⁾として用いられる測定値間の差が30%以内であれば値が一致しているとした。

4. 実サンプルの測定

PM_{2.5}サンプリング期間(春夏)と毎月の有害サンプリングに合わせて、大気粉じんの捕集を行った。大気粉じんの捕集は保健研究センター屋上にて紀本電子工業株式会社製ハイボリウムエアサンプラを用い1 m³/min, 24時間で実施した。

結果と考察

1. 定量下限値の算出

全元素で定量下限値が石英繊維製フィルターと比較して低下した。石英繊維製フィルターでブランク値が高かった元素についてもPTFE製フィルターでは問題なく測定できることが確認された。特に、大気中に多量存在するにもかかわらず石英繊維製フィルターで測定が困難だったNa, Caなどが定量可能となった。各元素の石英繊維製フィルターとPTFE製フィルターでの定量下限値を表2に示す。

2. 抽出率の確認

全ての元素で抽出率が90%を上回った。PTFE製フィルターでもフィルター上の粉じんが十分に分解されていると考えられる。

3. 石英製フィルターとの測定値の比較

両フィルターで捕集した大気粉じんの測定結果をプロットした散布図を図3に示す。一部、石英繊維製フィルターで定量下限値が高い元素(Ca, Cr, Ni, Sbなど)では測定値のばらつきがあったが、測定値間の差が30%以内のサンプルが多く、石英繊維製フィルタの

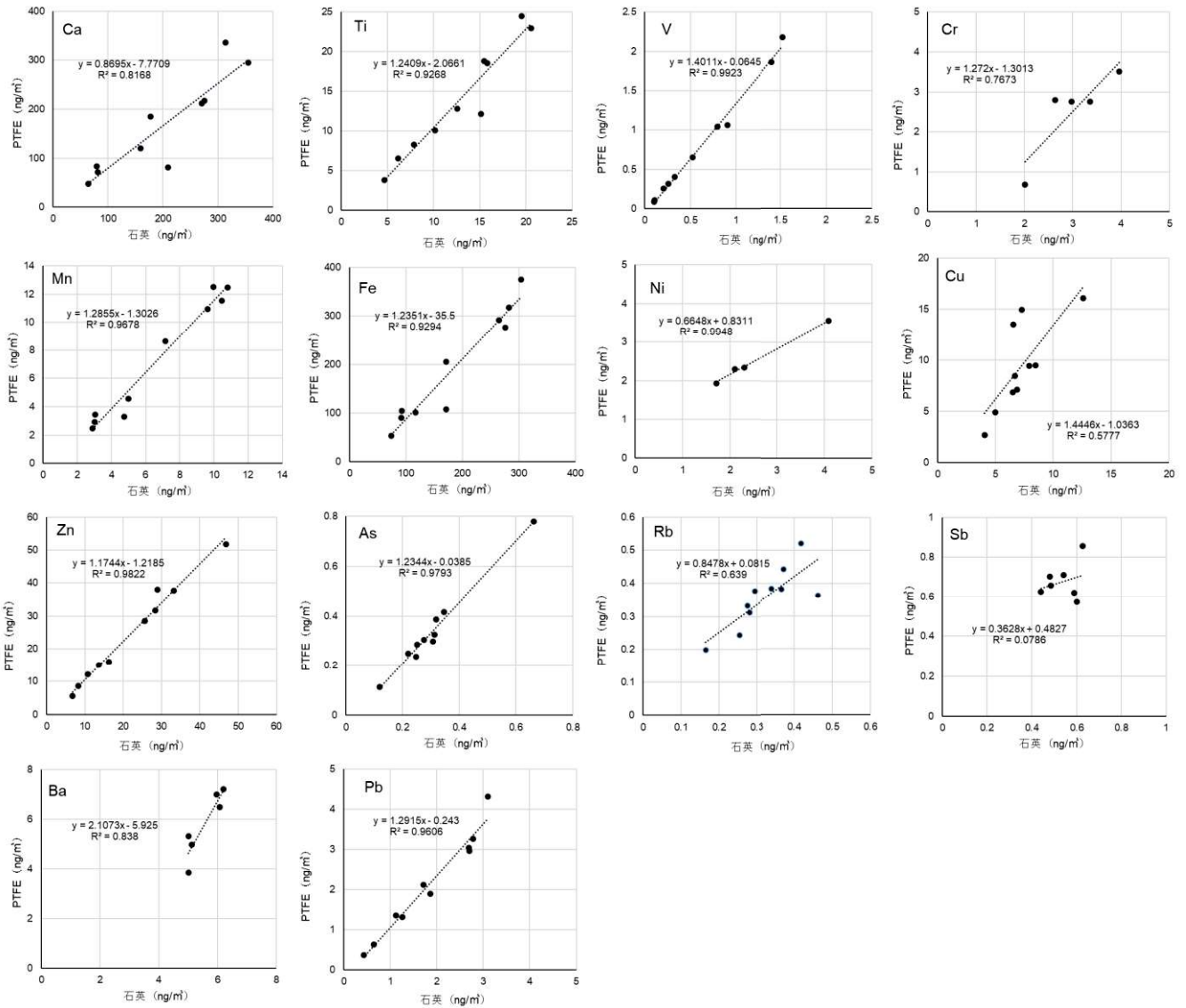


図3 PTFE製フィルタと石英繊維製フィルタの測定値の比較

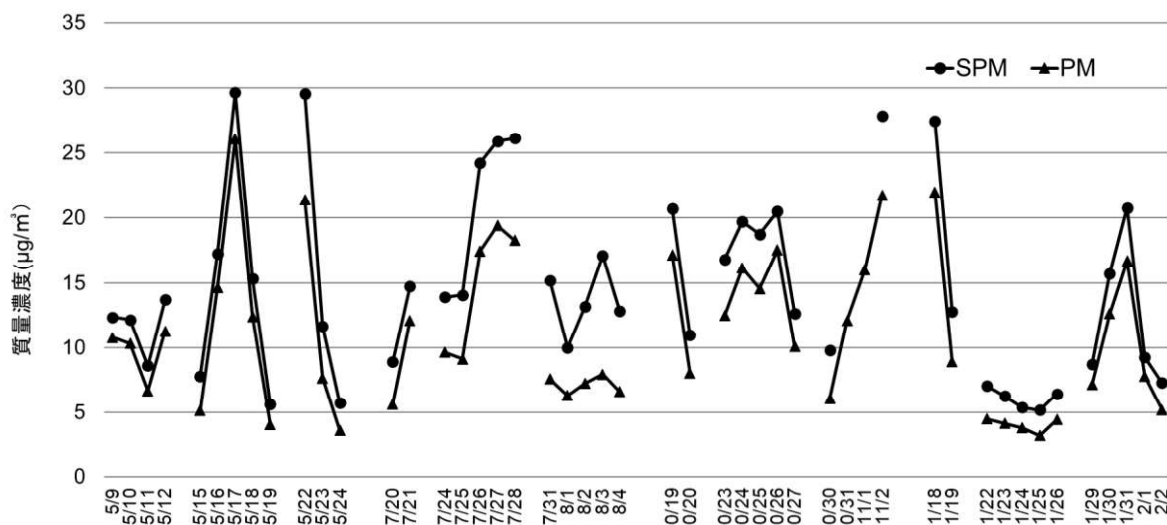


図4 採取期間中のSPM・PM_{2.5}濃度推移

測定値の相関は強かったためPTFE製フィルタでの測定値に問題はないと考えられた。

以上の検証の結果から、PTFE製フィルタで大気粉じんの捕集と分析が問題なく行えることが確認された。

4. 実サンプルの測定

1) 捕集期間中のSPM及びPM_{2.5}濃度

PM_{2.5}捕集期間中の浮遊粒子状物質 (SPM) 及びPM_{2.5}濃度の推移を図4に示す。SPMは大気粉じんの内10 μm以上の粒子を除いたものを指し、ここでは粗大粒子の値として取り扱うこととした。また、SPM及びPM_{2.5}ともに桜井の自動測定局のデータを用いた。期間中に環境基準値³⁾(一日平均値SPM:100 μg/m³ PM_{2.5}:35 μg/m³)を超過する高濃度日は無かったが、春季にやや高濃度の日が見られた。この高濃度事例については後程解析する。

2) 各元素の粒径分布

大気粉じん中に含まれる各元素が微小粒子と粗大粒子のどちらに偏在しているか、各元素についてPM_{2.5}の質量濃度/大気粉じんの質量濃度×100 (%)を算出することで推定した。大気粉じんの粒径分布は前掲の図1のとおりであり、PM_{2.5}が微小粒子に、大気粉じん全体からPM_{2.5}を除いたものが粗大粒子に概ね相当する。PM_{2.5}は質量濃度で大気粉じん全体のおよそ半分を占めているため、すべての粒径の粒子に元素が均等に分布している場合、この値はおよそ50%となる。50%を超えた元素は微小粒子に多く、下回った元素は粗大粒子に多いと考えられる。各元素の全サンプルの平均値を各元素の濃度と合わせて図5に示す。50%を超えた元素はNa, Al, K, Sc, V, Cr, Mn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, La, Hf, Ta, W, Pbで、50%を下回った元素はBe, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Ce, Sm, Thだった。元素によってこの値は様々であり、各元素が含まれる粒子の発生源と発生過程が異なることが推測される。

3) 高濃度事例解析

PM_{2.5}とSPMが高濃度となった5月17日と22日について原因を解析した。当該日は大気粉じん中の土壌の指標成分であるAl, Ca, Ti⁴⁾の濃度

が前後の日と比べて大幅に上昇した(図6)。また、後方流跡線解析⁵⁾を行ったところ、当該日は両日も黄砂の発源地域である中国北部の気塊が流入していた(図7)ため、黄砂の影響が示唆された。本事例は微小粒子と粗大粒子に含まれる無機元素の質量濃度を用いてさらに考察した。黄砂飛来日の大気粉じんの粒径分布は平常時と大きく変わらないことが知られており⁶⁾(図8)、微小粒子と粗大粒子の両方に分布する。また、当該日のAl, Ca, Tiについて、PM_{2.5}の質量濃度/大気粉じんの質量濃度を算出し前後日と比較したところ大きな差がなかった(図9)。当該日に飛来した土壌粒子は微小粒子と粗大粒子の両方に分布していたと考えられ、本事例は黄砂の影響が疑われる。

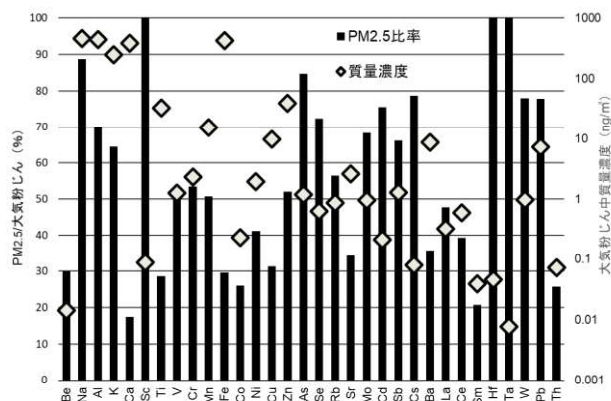


図5 各元素のPM_{2.5}への分布
(質量濃度は対数目盛で表示している)

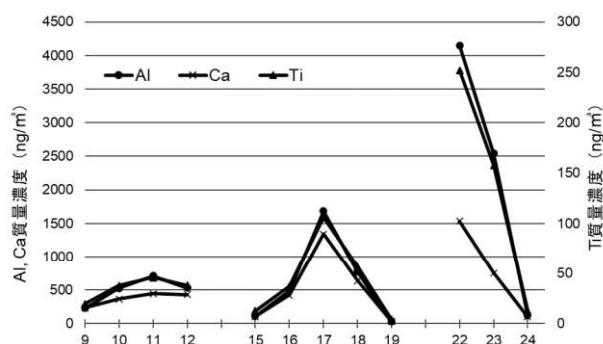


図6 春期採取期間における土壌指標成分の大気粉じん中の質量濃度



図7 2023年5月17日12時(上)と22日12時(下)桜井市を起点とした後方流跡線解析

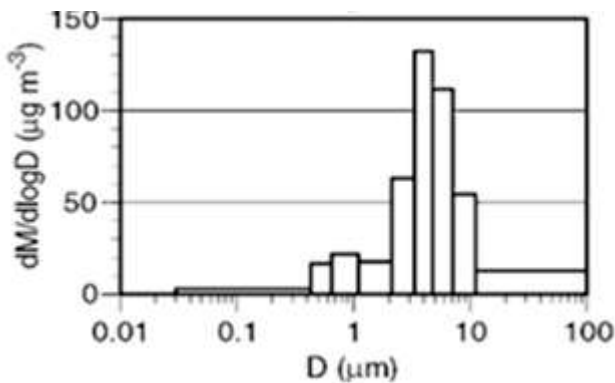


図8 黄砂飛来日大気粉じんの粒径分布⁶⁾

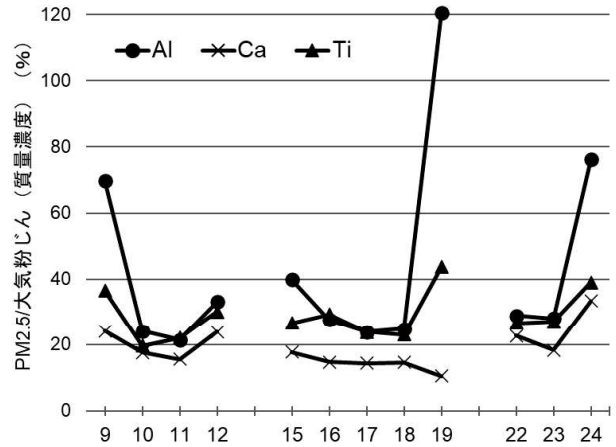


図9 春期採取期間における大気粉じんとPM_{2.5}の土壌指標成分の質量濃度比

まとめ

本研究ではPTFE製フィルタを用いることでPM_{2.5}と同じ種類の無機元素を大気粉じんにおいて測定できることを確認し、PM_{2.5}のサンプリング期間及び有害サンプリングと合わせてサンプルの捕集と分析を行った。既存のハイボリウムエアサンプラとPM_{2.5}サンプラで大まかに微小粒子と粗大粒子に含まれる無機元素を測定可能となった。

参考文献

- 1) 福岡県保健環境研究所：PM_{2.5}（微小粒子状物質）について
<https://www.fihes.pref.fukuoka.jp/~taiki/PM/PM.html> (2024年3月閲覧)
- 2) 環境省水・大気環境局環境管理課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル
- 3) 環境省：大気汚染に係る環境基準
<https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>(2024年3月閲覧)
- 4) 環境省水・大気環境局環境管理課：大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル
- 5) NOAA Air Resources Laboratory; HYSPLIT Trajectory Model
<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php> (2024年3月閲覧)
- 6) 環境省：黄砂実態解明調査中間報告書 平成19年3月

調整池下流河川のCOD上昇事例について

浦西洋輔・平城均・平山可奈子・北岡洋平・田原俊一郎

A Case Study of Elevated COD in the Downstream of Regulating Reservoirs in Nara Prefecture

URANISHI Yosuke・HEIJO Hitoshi・HIRAYAMA Kanako・KITAOKA Yohei and TAHARA Syunichiro

緒言

当センターでは水質汚濁防止法に基づく常時監視や廃棄物処理法に基づく廃棄物処理施設関係の水質検査の他、景観・環境総合センター手数料条例に基づき一般住民や市町村、県の他機関等から依頼を受け水質検査を行っている。今般、依頼者から「水質検査を依頼している河川のCODが近年上昇しているように見受けられる。専門家として意見頂けないか」という問合せがあった。通常、当センターでは検査結果に対するコメントは行っていないが、これまで依頼を受けた16年間分のデータを整理・解析し若干の知見が得られたので報告する。

方法

1. 解析地点

採水地点を図1に示す。採水地点はみつえ高原牧場の下流であり、1号洪水調整池下流河川と2号洪水調整池下流河川の合流地点（以下、1,2号調整池下流）及び3号洪水調整池下流河川と4号洪水調整池下流河川の合流地点

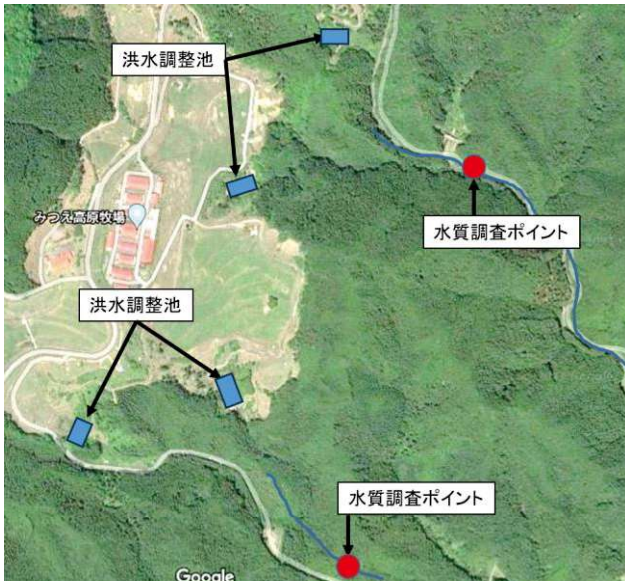


図1 採水地点

(Map data : Google Map, 画像©2023 CNES / Airbus, Maxar Technologies, planet.com, 地図データ©2023)

(以下、3,4号調整池下流)であった。なお、本洪水調整池に流れ込む水は雨水・山水・人用浄化槽排水等であり、牧場由来の糞尿等の排水はバキュームカーで汲み取り堆肥化等の処理をしているため調整池には流れこんでいない。

2. 使用データ

解析には、依頼者が調査を始めた平成20年から令和5年8月までの16年間分の測定結果を使用した。採水は毎年実施しており、令和2年度までは春(5月頃)と秋(9月頃)の年2回、令和3年度からは年4回(5月, 9月, 11月, 2月)実施している。

3. 解析項目

分析依頼項目は、pH, DO, COD, BOD, SS, 全窒素, 全リン, 亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素, 大腸菌群数(令和4年度からは大腸菌数), 糞便性大腸菌群数であった。その中から、pH, DO, COD, BOD, 全窒素, 全リンを解析項目として用いた。

4. 解析方法

河川水質の経年変化に関しては、解析期間を説明変数とし、水質の値を被説明変数とする単回帰分析を行った。回帰直線の傾きから、正負(河川水質の上昇または下降)を判定(ピアソン相関)し、有意検定の結果P値が0.05以下であれば有意差ありと評価した(Mann-WhitneyのU検定, 有意確率0.05未満)。

結果

各検査項目別の結果推移を図2に示す。CODにおいては、1,2号調整池下流では有意な濃度上昇傾向は見られなかったが、3,4号調整池下流では有意な濃度上昇傾向が見られた。一方でBODでは有意な変動は見られず、回帰直線の傾きもほぼ0か負の値であった。また、全リンにおいては1,2号調整池下流及び3,4号調整池下流の両方において有意な濃度上昇傾向が見られたが、全窒素においては有意な変動は見られなかった。pH, DOに関し



図2 調整池下流河川における長期水質変遷

でも有意な変動は見られなかった。

考察

長期解析の結果、BODは変動が無く、CODは有意な濃度上昇傾向が見られた。同様の傾向は琵琶湖や霞ヶ浦、印旛沼、十和田湖、八郎湖等の湖沼でも報告されており、難分解性有機物が原因ではないかと考察されている。BODとCODはともに有機物量を示す指標であるが、BODは好氣的微生物が5日間で有機物を分解する際に消費する酸素量であり、CODは酸化剤によって有機物が酸化される際に消費する酸素量を示すという違いがある。したがって、BODとCODの傾向が乖離してきた原因として、微生物では分解されにくい有機物、いわゆる難分

解性有機物の増加が指摘されている²⁾。また、一般的にC:N比の大きな有機物は微生物による分解を受けにくいとされている³⁾。本報告における長期解析では全窒素の有意な濃度上昇は見られず、C:N比が上昇していることから、難分解性有機物が水質調査地点で増加していると考えられた。佐藤ら²⁾は琵琶湖における難分解性有機物濃度の増加原因について、①陸域由来説、②内部生産由来説、③汚濁機構変化説に分けて考察を行っており、主に②の内部生産由来が原因で増加してきた可能性が高いと述べている。湖沼は閉鎖性の水域で水が滞留するため、流入した汚濁物質が蓄積しやすい。そのため、微生物では分解・代謝されないような難分解性の有機物が調整池

内に残存し、下流河川の COD 濃度が上昇したのではないかと考えられた。

また、全リンについても有意な濃度上昇傾向が見られたが、同様の傾向は霞ヶ浦でも報告されている⁴⁾。霞ヶ浦では流入河川的全リン濃度は低下傾向にも関わらず、湖内の全リン濃度が低下していない。この原因として霞ヶ浦環境科学センターは、湖底にたまった泥の中からリンが溶出するためと考えており、湖底の DO 濃度が低くなった際にリンが底泥から溶出すると述べている。本報告おける長期解析においては DO の有意な濃度低下は見られなかったが、R1 年度頃から DO の濃度変動が大きくなっている (H20～H30 の CV : 5.5～6.6%, R1～R5 : 16%) ため、DO 低下の際にリンが底泥から溶出していると推察された。このようなリン濃度上昇から、調整池内に底泥が蓄積していると推察された。

依頼者の水質検査の目的は、敷地外に流出する河川水質をモニタリングすることであるため、調整池に流入する河川水質は調査していない。近年、人工林の管理不足による間伐遅れによって、汚濁物質の増加や河川水量減少等といった下流域の水環境悪化が問題となっている⁵⁾。みつえ高原牧場敷地周囲にも管理しきれていない人工林が見られたため、調整池に流入する河川水質が悪化している可能性も考えられた。しかしながら、間伐遅れによる水質悪化は全窒素も含めて濃度上昇が見られるが⁵⁾、本報告おける長期解析においては全窒素の有意な濃度上昇は見られなかった。また、施設構造上牧場由来の排水は調整池に流れ込まないが、仮にこれらが流れ込んだとしても、同様に全窒素が上昇すると考えられる。これらのことから、調整池下流河川における COD 上昇要因として、流入水質が悪化しているとは考えにくい。

以上の解析から、調整池下流河川において近年 COD が上昇している要因は調整池内に蓄積した底泥中の難分解性有機物ではないかと考えられた。実際、調整池の現

況を確認したところ、図 3 に示すように茶色に濁っており、底泥が堆積していることが見て取れる。本洪水調整池は、みつえ高原牧場が平成 13 年に建設された際に全て同時に建設されたものであり、100 年は浚渫しなくても問題無いよう設計されている。堆積した底泥は、調整池の機能としては問題無いレベルであるが、水質に影響を及ぼした可能性があるため、今後も引き続きモニタリングを続け、影響を注視していくことが重要と考える。

付 記

本稿を執筆するにあたり、奈良県畜産技術センターよりデータ利用許可を得て実施したことを付記する。

参考文献

- 1) 岡本高弘, 佐藤祐一, 早川和秀, 他 : 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター試験研究報告書, 7, 87-102 (2011)
- 2) 佐藤祐一, 岡本高弘, 早川和秀, 他 : 水環境学会誌, 39(1), 17-28 (2016)
- 3) 鈴木 元治, 栢原 博幸, 大島 詔, 他 : 全国環境研究会誌, 46(3), 115-122 (2021)
- 4) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター : 霞ヶ浦湖内水質等モニタリング事業 (平成 17 年度～平成 26 年度) (公共用水域水質調査結果の解析)
https://www.pref.ibaraki.jp/soshiki/seikatsukankyo/kasumigaurae/sc/04_kenkyu/shoukai/10th/documents/kankyou_10th_01.pdf
(2023 年 10 月 31 日閲覧)
- 5) 武田育郎 : 水利科学, 46(2), 1-22 (2002)
- 6) 武田育郎 : 水利科学, 46(3), 47-71 (2002)
- 7) 武田育郎 : 水利科学, 46(4), 63-84 (2002)



図 3 調整池 (2023 年 10 月時点)