



ISSN : 1344－865X

高知県環境研究センター報

第 28 号

平成23年度

高知県環境研究センター

はじめに

本県の環境行政は、平成21年度の組織改正により文化環境部から林業振興・環境部という新たな体制で推進されております。行政組織は社会動向を基に常に最適化が求められますが、本県の環境行政も時代と共に大きく変化して参りました。当所発足時からたどりますと、環境保全局→生活環境部→保健環境部→文化環境部と変遷しており、名称の組合せからも時々の環境行政に要請された役割が読み取られます。概観いたしますと、初期の環境保全局では深刻な公害問題への集中対応、生活・保健分野との組合せでは環境の快適性向上や微量化学物質等への対応の本格化、文化環境のコンセプトでは環境共生や循環型社会へ向けた取組みなどが始動しました。そして、これらの政策課題に対して当センターも調査研究機関の立場から取り組みを重ね、その役割や機能を変化拡大させてきたといえます。

このような時代変遷の観点から改めて現在の林業環境の枠組みを考えますと、持続安定型の社会づくりが最重要課題となっている今日、国内一の林野面積率(84%)をもつ森林県の環境研究機関として果たすべき役割が見えて参ります。それは、広大な森林を環境保全と資源循環の主要素と位置付けて、これまでの取組みに加え、保有する環境研究機能を地域社会の活性化ともリンクさせるより幅広い役割展開であることが認識されます。

この認識の下、当センターでは基本業務である環境監視や事業場立入等の法定業務に加え、新たな視点に立った取組みを一步ずつ進めております。これまでに、清流保全モニタリング調査、バイオマス燃料の利用拡大に向けた調査研究、森林施業が及ぼす河川環境への影響調査などに取り組んで参りました。今後もさらに森林がもたらす様々な環境作用を多角的にとらえた各種調査研究を進め、森林県にふさわしい持続安定的な環境づくりと地域活性化へ寄与していくことが重要と考えております。

また、全国とのつながりに視点を移しますと、全国の地方環境研究機関の連携効果が大きい広域環境問題(酸性雨・光化学オキシダント・PM2.5等)においては、本県は立地環境から全国バックグラウンドとしての重要度が増していくと認識しており、全国共同研究の中で役割を果たしていきたいと考えております。

本年度の所報では、このような取り組み状況について概況報告するとともに、調査研究報告及び資料として6題をとりまとめ掲載しました。今期は、期限設定している研究課題の多くが進行途中にあり、大気騒音調査等の法定業務や行政依頼調査などの基本業務で得られた知見を中心に編さんしました。ご高覧をいただきまして、多くのご意見やご教示をいただければ幸いです。

平成24年12月

高知県環境研究センター

所 長 藤 村 茂 夫

目 次

I 環境研究センターの概要

1. 沿 革	1
2. 施設の概況	1
3. 組織及び主な業務	2
4. 職員一覧	3
5. 人事異動	3
6. 平成24年度予算（歳出見込）	3
7. 主要備品	4

II 業務概要

1. 平成23年度決算（歳出）	5
2. 学会・会議及び研修への参加（平成23年度）	5
3. 各担当業務概要	7
企画担当	7
大気担当	10
水質担当	12

III 調査研究報告

1. 木質バイオマス燃料に対する薬物含浸廃木材混入の有無に関する簡易試験の開発	15
2. 高知県における酸性雨調査	25
第13報 県単独測定所（香美市香北町）における湿性沈着について	
3. 航空機騒音に関する並行測定の結果について（第2報）	31
4. 用水路で確認された珪藻の白化現象事例について－不法投棄の住民相談案件から－	39

IV 資 料

1. 南国大篠測定局における光化学オキシダントの高濃度測定値の原因検証について	45
2. 和食川での魚類へい死事案調査結果－分析手法の検討を中心として－	51

V 所報投稿規定	59
----------------	----

I 環境研究センターの概要

I 環境研究センターの概要

1. 沿革

昭和46年4月1日	衛生研究所に公害部設置
昭和48年4月1日	機構改革により、公害防止センター発足
昭和61年3月20日	高知県公害防止センター・高知県赤十字血液センター・(財)高知県総合保健協会との合同施設「高知県保健環境センター」完成
昭和61年4月14日	新庁舎に移転、業務開始
平成9年4月1日	機構改革により、企画情報科・総合環境科・大気科・水質科の4科制となり名称を「高知県環境研究センター」に変更
平成19年4月1日	機構改革により、4科制を企画担当、大気担当、水質担当の3担当チーフ制に変更

2. 施設の概況

(1) 所在地

〒780-8010 高知市棧橋通6丁目7-43

電話 088(833)6688 (総務事務室)

6689 (企画・大気担当職員室)

6690 (水質担当職員室)

FAX 088(833)8311

E-mail 030802@ken.pref.kochi.lg.jp

敷地面積：2,187m² 建築面積：1,163m²

規模構造：鉄筋コンクリート造5階建 4, 5階分 延床面積：1,239m²
別棟(車庫、倉庫)：124m²

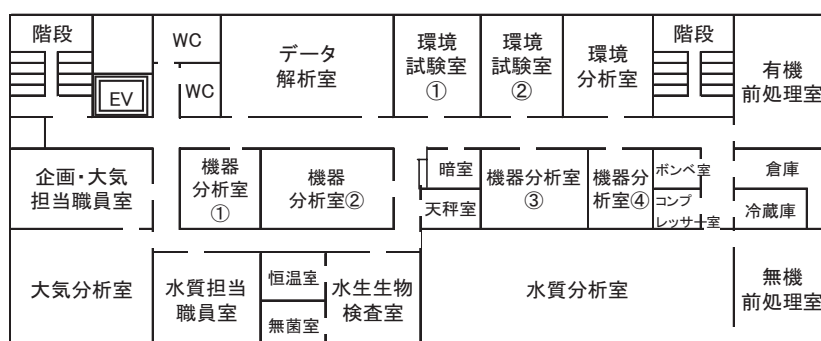
(2) 配置図

< 4 階 >

企画・大気担当職員室	34.8m ²	恒温室	10.0m ²	機器分析室④	15.9m ²
大気分析室	56.2	無菌室	10.0	暗室	5.6
データ解析室	51.5	水生生物検査室	30.0	天秤室	10.7
環境試験室①	31.0	有機前処理室	50.8	倉庫	28.8
環境試験室②	20.4	無機前処理室	52.4	冷蔵庫	6.0
環境分析室	34.7	機器分析室①	20.1	ボンベ室	3.4
水質担当職員室	31.8	機器分析室②	39.2	コンプレッサー室	3.8
水質分析室	133.5	機器分析室③	35.4		

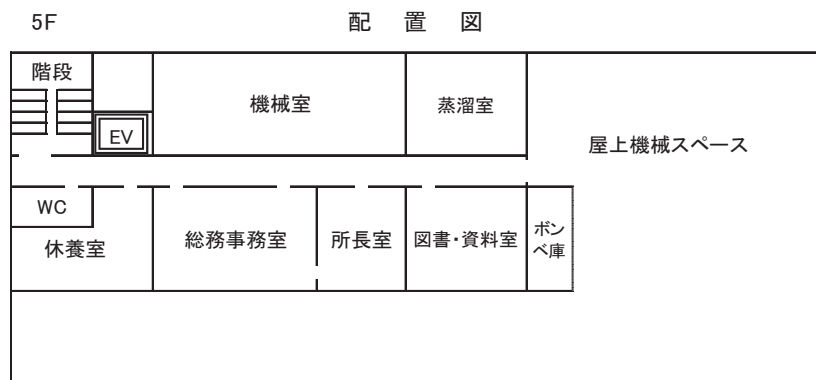
4F

配置図

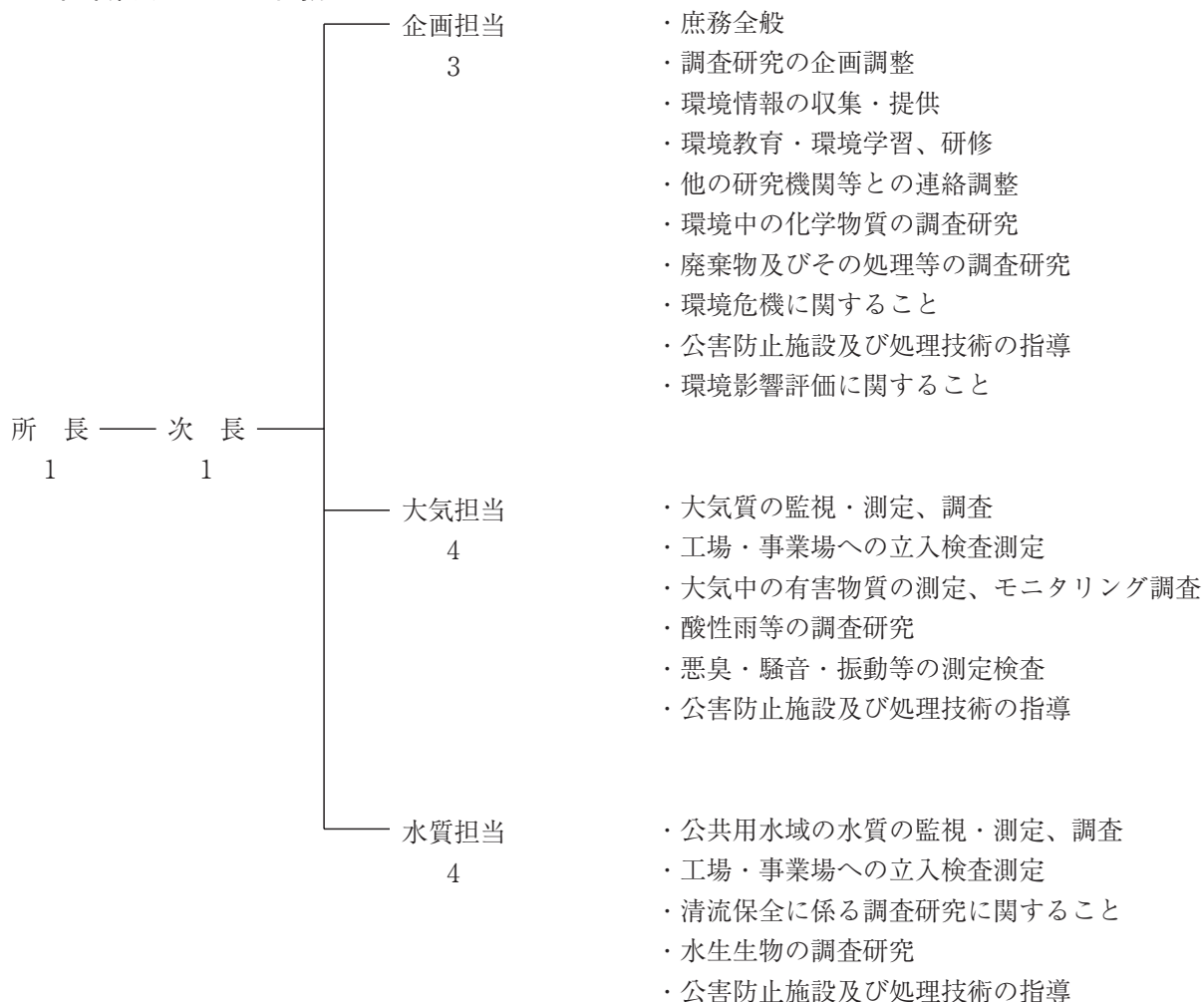


< 5 階 >

所 長 室	18.4m ²	蒸 溜 室	36.3m ²
総 務 事 務 室	30.5	機 械 室	60.7
図 書 ・ 資 料 室	34.6	ポ ン ぺ 庫	5.6
休 養 室	30.6		



3. 組織及び主な業務



4. 職員一覧

平成24年4月1日現在

職 名	氏 名
所 長	藤 村 茂 夫
次 長	山 崎 靖 久
チーフ（企画担当）	山 村 貞 雄
主 査	田 所 通 子
研 究 員	澤 田 祐 貴 子
チーフ（大気担当）	西 孝 仁
主任研究員	武 市 佳 子
研 究 員	富 田 健 介
研 究 員	坂 本 武 大
チーフ（水質担当）	樋 口 美 和
主任研究員	西 山 泰 彦
研 究 員	貞 岡 秀 俊
研 究 員	武 市 梨 沙

5. 人事異動

（平成24年4月1日付）

（転出者・退職者）		
職 名	氏 名	転 出 先
主任研究員	佐 藤 祐 二	退 職
主任研究員	桑 尾 房 子	退 職
主 任	鍋 島 佐 知	高知高等技術学校 主 任
専 門 員	山 中 律	退 職
（転入者・新採者）		
職 名	氏 名	前 所 属
主 査	田 所 通 子	教育委員会事務局 総務福利課 主査
研 究 員	貞 岡 秀 俊	中央東福祉保健所 技 師
研 究 員	澤 田 祐 貴 子	中央西福祉保健所 技 師
研 究 員	坂 本 武 大	新 採

6. 平成24年度予算（歳出見込）

（千円）

	環 境 対 策 費	環 境 共 生 費	県 有 施 設 管 理 費	林 業 政 策 費	合 計
報 酬					
共 済 費				68	68
賃 金				437	437
報 償 費					
旅 費	1,257	157			1,414
需 用 費	28,543	967	630		30,140
役 務 費	588				588
委 託 料	25,242			4	25,246
使 用 料	2,202				2,202
工 事 請 負 費					
備 品 購 入 費					
負 担 金 補 助	90				90
公 課 費	22				22
計	57,944	1,124	630	509	60,207

* 変更の可能性有り（11月以降追加令達）

7. 主要備品

平成24年4月1日現在

品 名	規 格 ・ 型 式 等	数量
軽自動車	スバル (1BOX、2WD)	1
軽自動車	スズキ (1BOX、4WD)	1
小型自動車(四輪貨物自動車)	ニッサン AD (4WD)	1
特殊用途車(大気環境測定車)	日野 KC-FC2JGAA	1
イオンクロマトグラフ	DIONEX ICS-90 SRSシステム オート2ch	1
高速液体クロマトグラフ質量分析装置	日本ウォーターズ ACQUITY UPLC、TQD システム	1
高速液体クロマトグラフ	島津製作所 LC-VP CLASS-LC10	1
高速液体クロマトグラフ	日本ウォーターズ 616LC	1
高速液体クロマトグラフ用蛍光検出器	日本ウォーターズ 474スキャニング47400	1
高速液体クロマトグラフポストカラム反応システム	日本ウォーターズ (送液・反応・分離・データ処理部)	1
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-14A (ECD)	1
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-14B (FTD, FID)	1
ガスクロマトグラフ質量分析装置	日本電子 JMS-K9	1
ガスクロマトグラフ質量分析装置	日本電子 Agilent7890A/Jms-Q1000GCMK II	1
原子吸光分析装置	パーキンエルマー AAnalyst 800	1
還元気化水銀分析装置	日本インスツルメンツ マーキュリーRA-3120A	1
水銀分析装置(大気Hg用)	日本インスツルメンツ マーキュリーWA-3	1
落射蛍光顕微鏡	日本光学 XF-EFD2	1
紫外可視分光光度計	日立 U-3010、島津製作所 UV-160A	2
フーリエ変換赤外分光光度計	日本分光 FT/IR-480Plus	1
濁度・色度測定器	日本電色工業 WA6000	1
全有機炭素測定装置	島津製作所 TOC-VCPh	1
低温灰化装置	ヤナコ分析工業 LTA-104	1
高速冷却遠心機	久保田製作所 MODEL-6700	1
固相抽出装置	ザイマーク社 オートトレースE型	1
抽出用定流量ポンプ	日本ウォーターズ Sep-PakコンセントレーターPlus	1
航空機用自動演算騒音計	リオン NA-33(2台) リオン NA-36	3
航空機騒音観察装置	リオン NA-37	2
1/3実時間周波数分析器	リオン SA-25	1
騒音振動レベル処理装置	リオン SV-72A	1
オキシダント自動校正装置	ダイレック オゾン濃度計 MODEL1150	1
等速吸引装置	岡野製作所 ESA-302CT-20N	1
煙道用窒素酸化物・酸素自動計測器	アナテック・ヤナコ ECL-88A0 Lite	1
デジタル測風経緯儀(TD-3&TD-105)	タマヤ計測システム	2
レブコ超低温槽(超低温フリーザー)	ULT-1786-3型	1
自動化学分析装置	ビーエルテック オートアナライザー swAAt	1
X線回折装置	リガク MultiFlex	1
エネルギー分散型蛍光X線分析装置	日本電子 JSX-3220	1
生物顕微鏡	オリンパス BHSU323、BHSU322	2
ビデオマイクロスコープ装置	モリテックス MS-803	1
位相差分散顕微鏡	ニコン顕微鏡 ECLIPSE 80i	1
ICP質量分析装置	Agilent 7500ce	1
全自動器具洗浄装置	SANYO MJW-9020	1
超純水製造装置	日本ミリポア Milli-Q Advantage	1

Ⅱ 業 務 概 要

Ⅱ 平成23年度業務概要

1. 平成23年度決算（歳出）

(千円)

	環境対策費	環境共生費	県有施設 管理費		計
報酬					
共済費					
賃金					
報償費	18				18
旅費	1,184	157			1,341
需用費	25,113	967	12,897		38,977
役務費	403				403
委託料	24,549				24,549
使用料	42				42
工事請負費					
備品購入費					
負担金補助	90				90
公課費	86				86
計	51,485	1,124	12,897		65,506

2. 学会・会議及び研修への参加（平成23年度）

期 間	用 務	開催地	出席者
学会等			
23. 9. 13～16	第52回大気環境学会年会	長崎県	武市(佳)
23. 11. 2～ 5	第22回廃棄物資源循環学会研究発表会	東京都	山村
24. 2. 15～16	第27回全国環境研究所交流シンポジウム	茨城県	山崎
24. 3. 13～16	第46回日本水環境学会年会	東京都	武市(梨)
会議			
23. 5. 12～13	平成23年度全国環境研協議会中国四国支部会議	山口県	山崎、西、樋口
23. 5. 19～20	木文化プロジェクト仁淀川会議	高知県	樋口、武市(梨)、山中
23. 5. 23～24	平成23年度国環研Ⅱ型共同研究第1回全体研究会	茨城県	西

期 間	用 務	開催地	出 席 者
23. 6.30 ～ 7. 1	平成23年度沿岸海域環境の診断と地球温暖化の影響評価 ためのモニタリング手法第1回全体会議	千葉県	西山
23. 7.28	平成23年度環境放射線等モニタリング調査説明会	千葉県	西
23. 9. 2	平成23年度環境測定分析統一精度管理中国・四国支部 ブロック会	徳島県	西山
23.11.10	平成23年度第1回全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染 調査研究部会	東京都	武市(佳)
24. 1.18～20	放射性物質汚染廃棄物処理に関する専門家養成研修セミ ナー	茨城県	山村
24. 1.26～27	平成23年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都	富田
24. 2. 2～ 3	第40回全国環境研協議会総会及び地方公共団体環境試験 研究機関等所長会議	千葉県、 東京都	藤村
24. 2. 7～ 8	平成23年度第2回全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染 調査研究部会	茨城県	武市(佳)
24. 2.13	平成23年度国設酸性雨・大気環境測定所担当者会議	東京都	西
24. 3. 6～ 8	木文化プロジェクト平成23年度報告会	京都府	樋口、武市(梨)、 山中
研修			
23. 5.15～27	平成23年度特定機器分析研修Ⅱ (LC/MS)	埼玉県	西山
23. 6.19 ～ 7. 1	平成23年度機器分析研修 (AA, ICP-MS)	埼玉県	富田
23.10.18～21	平成23年度第2回音環境セミナー	東京都	西
23.10.21	光化学オキシダント自動計測器の校正研修	愛媛県	富田
24. 2. 1～ 3	LC/MS/MS分析基礎研修	大阪府	武市(梨)
24. 2. 6	平成23年度低周波音測定評価方法講習会	東京都	西
24. 2. 6	アスベスト分析セミナー	大阪府	西山
24. 3.15	関東地方浮遊粒子状物質合同調査会議講演会	埼玉県	西

3. 各担当の業務概要

1 企 画 担 当

企画担当は、①予算の編成・執行管理や物品購入・管理事務等の庶務・一般業務、②環境に関する情報の収集・提供等の環境情報普及啓発業務、③民間企業や他の研究機関と連携した環境ビジネスの推進、④環境中化学物質の調査研究及び環境汚染事故等に対する危機管理に関することを主な業務としている。

1-1 環境情報普及啓発業務

平成23年度は、環境情報普及啓発事業（アウトソーシング業務）として、①ホームページによる環境情報発信、②親子かんきょう学習会等の環境学習の実施、③環境教育ボランティアリーダー研修会等を民間に委託して実施した。

(1) ホームページによる環境情報の発信

センターのホームページを充実し、業務や研究の概要、環境学習支援・こどもコーナー、高知県の天気、水質及び酸性雨などの状況について、県民によりわかりやすく加工して情報提供を行っている。

今年度は、ブログ形式のページの更新、一部ページの更新を行った。

ホームページアドレス <http://www.pref.kochi.lg.jp/soshiki/030802/>

(2) 環境学習支援・研修

学校、市町村教育委員会等環境関連団体に対し、水生生物調査セットや環境パネルなどの環境学習用資材の貸出及び学習ガイドブック等の提供を行った。

その概要は表1のとおり。

(3) 「親子かんきょう学習会」の開催

親子で楽しむ環境学習会の概要は表2のとおり。

(4) 環境教育ボランティアリーダー研修会の開催

県内では環境学習会等における活動ボランティアの人材が不足している。そのため、環境学習会等においてボランティアのリーダーとして活動の支援を積極的に行える人材を養成するため、県内在住の一般県民を公募し、環境教育に関する理念、技術等を学んでもらった。

全5回の講座を実施予定で、後半の水生生物調査等の実習を夏場に予定しているため、年度をまたいでの計画となっている。

平成23年度は第1回目の研修会を実施した。その概要は表3のとおり。

表1 環境学習資材の貸出し状況

	水生生物 調査セット (件数)	簡易水質 調査キット (件数)	環境パネル (件数)	書籍資器材 (件数)	学習資材提供 (件数)
平成23年度	6	2	7	8	6
平成22年度	9	5	4	10	11

表2 親子かんきょう学習会開催概要

テ ー マ	目 的	実施月日	開催場所	参加人員
森と海のつながり	森と海のつながりを知り、 森を守ることの大切さを 学ぶ	8月7日	香南市 月見山こどもの森	5組14名

表3 環境教育ボランティアリーダー研修会開催概要

テ ー マ	目 的	実施月日	開催場所	参加人員
環境教育とボランティア	高知県の環境概論 環境ボランティアネイチャー ゲーム（実習）	3月25日	こうち男女共同参 画センターソーレ	11名

1-2 業務機能・研究成果の県民共有化

環境情報の発信に伴い、学校その他の団体から当センターの業務や研究についての問い合わせや、施設訪問の要望が寄せられ、平成23年度は①インターンシップの受け入れ、②調査研究成果等発表会を実施した。

(1) インターンシップの受け入れ

高知工科大学の要請に応じ、学生をインターンシップとして受け入れた。その概要は表4のとおり。

(2) 施設見学及び研修

ホームページを見た学校や民間団体から、センターの施設見学や研修の希望があり、平成23年度は中学校1校の希望に対応した。その概要は表5のとおり。

(3) 調査研究成果等発表会

当センターが実施した調査研究の中から最近取りまとめたテーマについて調査研究成果等発表会を実施した。その概要は表6のとおり。

表4 インターンシップの概要

実施年度	学生数	日 数	概 要
平成23年度	2名	3日	・酸性雨の採取 ・河川水の採水 ・焼却灰の分析 ・河川水の分析
平成22年度	2名	3日	・酸性雨の採取 ・河川水の分析 ・廃棄物の分析

表5 施設見学及び研修の概要

団体名等	実施月日	人員等	概 要
土佐塾中学校	3月12日	3年生11名 教員1名	・業務概要説明 ・検査室見学 ・水生生物による水質調査体験

表6 調査研究成果等発表会の概要

開催年月日	平成24年1月25日（水）
開催場所	高知県総合保健協会3階研修室
出席者	行政・大学・民間研究機関等39名
発表テーマ	・大気移動測定車データから見た県域レベルでの光化学オキシダント濃度分布の推定 ・飛来性付着物の原因調査（異物解析技術を応用した苦情処理の一例） ・安芸市内の河川におけるへい死魚調査事例 ・木質ペレットボイラーにおける灰塊及びクリンカー生成の要因調査結果 ・一般廃棄物焼却灰中のPb低減対策

1－3 廃棄物に関する調査研究業務

焼却灰の有効利用に関する次の2テーマについて調査研究を行った。

(1) 焼却灰の有効利用促進調査研究

木質ペレット燃焼灰の適正かつ安全有効な資源化に向けて燃焼灰中の有害金属等について調査を実施した。その結果、通常の使用状況において、問題となる有害成分は認められなかった。

また、防腐剤等を含む廃材の混入を防止するため、現場で実施できる簡易分析法の検討を行った。

(2) 木質ペレットボイラー円滑運転のためのクリンカー防止対策の検討

ペレットボイラーの使用上支障となるクリンカーの発生について、燃焼灰の成分による解析を行い、今後の対策のための資料を得た。

1－4 化学物質環境汚染実態調査(環境省委託)

環境省の委託を受け、四万十川河口部を対象に、化学物質（POP等27物質群32物質）の環境残留性及び生物蓄積量について継続調査を行った。その概要は表7のとおり。

1－5 行政依頼検査と危機管理

(1) 一般行政依頼

化学物質による環境汚染事故や公害苦情等に関し、福祉保健所及び市町村等の関係行政機関からの依頼に基づき、主として危機管理の観点から、原因の究明や汚染の拡大防止、環境の改善を図るための試験検査を実施した。行政依頼検査の実施状況は表8のとおり。

(2) 石綿（アスベスト）検査測定

規模の大きい吹き付けアスベストの除去工事について、環境対策課からの依頼に基づき周辺環境のアスベスト濃度測定を実施している。

平成23年度は、表9のとおり。

表7 化学物質環境汚染実態調査の概要

事業名	平成23年度	平成22年度
モニタリング調査	水質1地点 底質3地点 生物（スズキ）5検体	水質1地点 底質3地点 生物（スズキ）5検体

表8 行政依頼検査の概要

調査内容	調査項目	平成23年度		平成22年度	
		件数	検体	件数	検体
魚のへい死等 (生物質、水質)	農薬類	3	8	4	8
水質汚染物質測定	有害化学物質等	0	0	1	18
土壌試験	溶出試験、組成分析	1	17	1	1
廃棄物試験	溶出試験、組成分析	3	6	0	0

表9 アスベストの検査測定状況

検査測定項目	平成23年度	平成22年度
周辺環境調査	1件4検体	0件

2 大 気 担 当

大気担当は、①県内の大気環境の監視測定、②酸性雨調査、③騒音・振動・悪臭調査等に関することを主な業務としている。

このうち、環境基準項目の測定結果については光化学オキシダントを除いて基準を達成していた。

2-1 大気環境の監視測定調査

(1) 大気常時監視

南国市、須崎市、いの町における常時監視局5局において、自動測定機12台で大気環境の監視と気象の観測を行っている。

各測定局の設置場所と測定項目は、表1のとおり。

なお、移動測定車は常時監視局による測定体制を補完するため、安芸市1回（4月、5月）、須崎市1回（6月、7月）、室戸市1回（2月、3月）の測定を実施した。

(2) 有害大気汚染物質の測定

大気汚染防止法に基づき、継続的に摂取した場合に人の健康を損なうおそれのある物質のうち、特に健康リスクの高い物質の調査を行っている。調査場所、項目及び件数は表2のとおり。

このうち、環境基準や指針値が設定されている項目については全て基準等を達成していた。

表1 測定局別測定項目一覧表

測定局 \ 測定項目	二酸化硫黄	窒素酸化物	一酸化炭素	光化学オキシダント	浮遊粒子状物質	PM2.5	風向風速	日射量	温度湿度	炭化水素
1 南国市稲生					○					
2 南国市大篠				○				○		
3 須崎福祉保健所	○				○		○			
4 須崎市押岡公園	○	○								
5 伊野合同庁舎	○				○	○	○			
6 移動測定車	○	○	○	○	○		○	○	○	○

表2 有害大気汚染物質の測定状況

調査項目 \ 年度 場所	平成23年度		平成22年度	
	須崎福祉保健所	伊野合同庁舎	須崎福祉保健所	伊野合同庁舎
VOC(9物質)	108件	108件	108件	108件
アルデヒド類(2ヶ)	24件	24件	24件	24件
有害金属(6ヶ)	36件	30件	36件	30件
ベンゾ[a]ピレン	6件	5件	6件	5件

(3) 工場・事業場の立入検査（ばい煙等測定）

大気汚染防止法に基づくばい煙発生施設の立入検査の実施状況は表3のとおり。

表3 ばい煙等測定実施状況

事項	硫黄酸化物		窒素酸化物		塩化水素	
年度	H23	H22	H23	H22	H23	H22
件数	0	0	5	5	3	0
施設	焼成炉		1	1	0	
	その他		4	4	3	
不適合			0	0	0	

- (4) 光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究

光化学オキシダントについて、広域的な挙動を解明するため、平成18年度から国立環境研究所及び全国の地方環境研究所との共同研究（Ⅱ型共同研究）に参加し、データ解析等を実施している。

今年度は大気環境学会年会において共同発表を行った。

2-2 酸性雨調査

- (1) 環境省委託事業（国設椿原測定所）

国の酸性雨調査計画に基づき、国設酸性雨測定所の管理委託を受けて調査を行っている。その概要は表4のとおり。

表4 国設酸性雨測定所の調査概要

事 項	平成23年度	平成22年度
調査地点	椿原町太郎川	同 左
調査期間	4月1日～3月31日	4月1日～3月31日
調 査 項 目	酸性雨 pH, 硫酸イオン, 硝酸イオン, アンモニウムイオン, ナトリウムイオン等11項目	pH, 硫酸イオン, 硝酸イオン, アンモニウムイオン, ナトリウムイオン等11項目
	大気濃度 二酸化硫黄, 窒素酸化物, オゾン, 浮遊粒子状物質	二酸化硫黄, 窒素酸化物, オゾン, 浮遊粒子状物質
	気象 風向, 風速, 気温, 湿度, 日射量, 降水量	風向, 風速, 気温, 湿度, 日射量, 降水量

＜環境放射線調査＞

酸性雨調査とあわせて、環境放射線モニタリング調査の委託を受けて、空間線量率（環境γ線）、放射性ダスト（α線、β線）の調査を行っている。

- (2) 県単独調査（香北測定所）

雨水や大気由来沈着物の成分を分析し、酸性雨の発生機構解明や沈着物の成分実態に関する基礎資料を得ることを目的として調査を行っている。

その概要は表5のとおり。

表5 県単独酸性雨測定所の調査概要

事 項	調査地点	検 体 数	項 目	延項目数
平成23年度	香美市香北町永瀬	湿性降下物 25	pH等 13項目	325
		乾性降下物(FP) 26	Na, K等 17項目	442
		乾性降下物 (0-passive) 12	O ₃ , NO _x 等 4項目	48
平成22年度	同上	湿性降下物 26	pH等 13項目	338
		乾性降下物(FP) 26	Na, K等 17項目	442
		乾性降下物 (0-passive) 12	O ₃ , NO _x 等 4項目	48

2-3 航空機騒音調査

高知空港周辺における航空機騒音の環境基準達成状況の監視測定を行っている。その概要は表6のとおり。

表6 航空機騒音調査の概要

	平成23年度	平成22年度
調査地点	春期4地点 秋期4地点	春期5地点 秋期4地点
調査時期	春・秋期の年2回 (春期4地点, 秋期4地点)	春・秋期の年2回 (春期5地点, 秋期4地点)
調査内容	7日間連続測定/ 1回	7日間連続測定/ 1回
調査結果	年w値 56～65	年w値 59～66

*環境基準値（単位：WECPNL）…地域類型Ⅰ：70以下，
地域類型Ⅱ：75以下

2-4 行政依頼検査

大気、悪臭及び騒音・振動等に関して行政機関からの依頼を受け、調査を行った。その概要は表7のとおり。

表7 公害苦情等に関する依頼調査の概要

	平成23年度		平成22年度	
大 気	0件	0地点	0件	0地点
悪 臭	1件	2検体	0件	0検体
騒音・振動	3件	5地点	2件	4地点
そ の 他	0件	0検体	0件	0検体

3 水 質 担 当

水質担当は、①県内の水質環境の監視測定、②清流保全関連調査、③水環境保全に関する各種調査研究等を主な業務としている。

3-1 公共用水域・地下水監視測定調査

水質汚濁防止法の規程に基づき、県は国、高知市とともに公共用水域における水質、底質及び地下水水質の監視調査を行っている。平成23年度に県（当センター）が実施したものは37河川44地点、3海域3地点、地下水4地点の合計51地点、底質は1海域1地点について調査・分析を行った。当センターにおける調査項目と検体数は表1のとおり。

3-2 工場・事業場の立入検査（排水監視測定）

排水基準の遵守状況を把握するため、水質汚濁防止法が適用される特定事業場について立入検査を実施した。その結果、本年度は不適合事業場は0件であった。

その概要は表2のとおり。

3-3 四万十川清流基準モニタリング調査

清流基準の達成状況を把握するためのモニタリング調査を実施するとともに、流域住民等の依頼検査に対応した。モニタリング調査結果は、表3のとおり。

表1 公共用水域・地下水監視測定調査の項目（センター実施分）等

調 査 項 目		平成23年度	平成22年度
		検 体 数	検 体 数
水 質	生活環境項目	98	98
	健 康 項 目	498	498
	特 殊 項 目	0	0
	その他の項目	8	8
	要 監 視 項 目	630	630
地下 水	健 康 項 目	67	67
	その他の項目	0	0
	要 監 視 項 目	36	36
底 質	一 般 性 状	4	4
	健 康 項 目	0	0
	特 殊 項 目	0	0

表2 工場、事業場排水監視測定調査

事 項	平成23年度	平成22年度
立 入 事 業 場 数	62	58
排水測定検体数	222	268
不適合事業場数	0	7

表3 四万十川清流基準モニタリング調査

河川名	調査地点	清流度（m）			水生生物（水質階級）			T-N（mg/L）			T-P（mg/L）		
		基準値	夏季	冬季	基準値	夏季	冬季	基準値	夏季	冬季	基準値	夏季	冬季
四 万 十 川	鍛冶屋瀬橋	7以上	3.7	9.3	1	5	2	0.3	0.24	0.23	0.01	0.007	0.007
	大 正 流 観	7以上	4.5	8.3	1	5	2	0.3	0.18	0.42	0.01	0.006	0.009
	橋	6以上	4.1	7.2	1	6	2	0.3	0.18	0.35	0.01	0.008	0.008
	具 同	5以上	2.8	6.6	1	4	4	0.3	0.17	0.45	0.01	0.008	0.091
仁 井 田 川	根々崎橋	4以上	1.4	3.8	2	5	3	1.0	0.76	1.48	0.04	0.032	0.078
吉 見 川	吉見川橋	3以上	2.3	3.9	4	5	6	0.8	0.72	0.56	0.06	0.046	0.023
梶 原 川	田野々大橋	8以上	4.4	9.3	1	4	1	0.3	0.19	0.26	0.01	0.004	0.004
広 見 川	川 崎 橋	4以上	2.4	4.6	1	1	1	0.3	0.24	0.76	0.01	0.020	0.017
目 黒 川	津野川橋	10以上	7.7	17.5	1	4	1	0.3	0.21	0.28	0.01	0.002	0.001
黒 尊 川	黒尊川流入前	14以上	11.7	19.1	1	2	1	0.3	0.15	0.23	0.01	0.003	0.001
後 川	後 川 橋	3以上	1.7	3.6				0.3	0.21	0.47	0.03	0.026	0.021
	秋 田 橋				1	3	2						
中 筋 川	坂 本 橋	2以上	1.2	1.1				0.5	0.53	0.67	0.05	0.087	0.035
	江ノ村大橋				3	6	5						

- (1) モニタリング調査
調査地点と調査回数：12地点，年2回
(夏季1回，冬季1回)
調査項目：清流度，全窒素，全りん，
水生生物

- (2) 流域住民等に対する調査指導
全窒素・全りん依頼検査数：16件

<補足調査>

黒尊川清流基準等調査

本年度も最上流域から下流域までの6地点で調査を行った。現在のところ昨年度とほぼ同様で大きな変化はなく，概ね清流度12m，TOC 0.30mg/L，全窒素0.25mg/L，全りん0.01mg/L，水生生物種類数9，ASPT値（平均スコア値）7.9で清流が保たれている。

調査地点と調査回数：6地点，年4回
(春，夏，秋，冬)
調査項目：清流度，全窒素，全りん，
水生生物，TOC

3-4 物部川清流保全計画関連調査

物部川清流保全計画は平成20年7月に策定された。本年度から「人の感覚に近い評価指標」を確立するために，これまでの調査項目に新たに清流度を加えて調査を行った。

本年度の調査では，ダム湖より上流の日の出橋，安丸，日の御子の清流度は高かったが，下流域は低かった。水生生物は5か所で調査したが，上流，下流で大きな差はみられなかった。四万十川で設定している判定基準を適用すると，種類数が少なかったため年間を通じての水質階級は3～4のやや低い値となった。

調査地点と調査回数：9地点，年4回
(5月，7月，11月，2月)
調査項目：水生生物，T-N，T-P，清流度
クロロフィル，TOC，濁度，SS

<調査研究>

物部川で問題となっている濁りについて，有機成分と無機成分に分別して評価する方法として，光触媒処理による有機物分解処理を検討した。その結果，光触媒に酸化剤を加えることで有機物や緑藻等は数時間でほぼ分解され，粘土鉱物などにはほとんど

影響を与えないことが明らかとなった。今後は，その他の評価方法との比較検討を行い，濁り問題の改善に役立つ新たな濁度実態把握手法について継続して検討する予定である。

3-5 仁淀川清流関連調査

- (1) 森里海関連調査（共同研究）

森林の皆伐や間伐，林道開設などの施業を行うことによる河川生態系や水質への影響を明らかにするために，京都大学及び森林技術センターと共同で平成21年度から調査を開始した。当センターは上流域における水生生物とクロロフィルを中心とした調査を受け持っている。毎年調査結果は参加機関合同報告会で全体整理するとともに，最終年度の平成25年度に向けて事業成果を取りまとめる予定である。

調査地点と調査回数：上流域6地点，年4回
(5月，7月，11月，1月)
調査項目：気温，水温，pH，EC，水生生物，
河川水クロロフィル，
付着藻類クロロフィル

- (2) 清流保全計画関連調査

清流保全計画の見直しと「人の感覚に近い評価指標」を確立するために，昨年度に引き続き，水生生物と清流度を中心に9地点で調査を行った。その結果，清流度は春～夏にかけて低下し，秋～冬にかけて上昇した。水生生物については多くの地点でASPT値7.0以上であったが，夏と秋に種類数が少ない地点が多かった。T-Nについては長者，土居川，仁淀川沈下橋の3地点の濃度が高い値を示すことが多かった。夏の調査ではSSの値が大きい，この時期は河原での水遊び等もあり，これらの影響もあったものと思われる。

調査地点と調査回数：9地点（清流度，
水生生物は7地点）
年4回
(5月，8月，11月，1月)
調査項目：気温，水温，pH，EC，T-N，T-P，
河川水クロロフィル，透視度，
SS，濁度，清流度，水生生物

3-6 南国市の地下水の六価クロム汚染対策

平成19年7月に南国市の地下水から環境基準を超える六価クロムが検出され，汚染

原因調査，周辺井戸調査，発生源対策を順次実施してきた．発生源対策により汚染状況は終息化しつつあり，平成20年11月以降は，11ヶ所の定期モニタリング井戸及び梅雨期等の周辺井戸一斉調査においても，いずれも環境基準値以下で推移している．最近は検出下限値（0.02mg/L）附近の井戸が数件みられる程度まで回復している．平成23年度の調査件数等は以下のとおり．

調査井戸：212井戸（のべ2520井戸）
 分析項目：六価クロム（一部で全クロム），
 その他
 これまでに汚染が確認された井戸：
 51井戸（観測井を除く）
 うち基準値（0.05mg/L）を超過した井戸：
 32井戸（観測井を除く）

3－7 行政依頼検査

関係行政機関から苦情等に伴う調査依頼を受けて実施した．平成23年度の調査件数は6件（平成22年度は6件）で，その概要は表4のとおり．

3－8 沿岸海域環境診断と温暖化影響評価のための手法検討調査（Ⅱ型共同研究）

地方環境研究機関と国立環境研究所の共同研究の一環として，浦の内湾を調査対象に生態系への影響度の高い閉鎖性水域の貧酸素水塊の生成状況，生成機構解明のため，平成23年度から調査に着手した．

表4 行政依頼検査実施状況

調 査 内 容	調 査 項 目	概 要
河川水質調査	pH, EC, BOD, 塩化物イオン等	エコサイクルセンター建設工事の河川への影響調査
鉄鋼スラグ埋設地の水質検査	重金属, フッ素等	5月, 6月, 3月実施 (平成21年度から継続)
浄化槽排水の水質影響調査	BOD, TOC, T-N, T-P, 排水対策方法検討等	浄化槽の放流先の公共用水域への水質影響を軽減するため, 負荷量を減少させる対策及び調査 (平成21年度から継続)
地下水汚染に関する実態調査	VOC	定期モニタリング井戸から環境基準値を超える有機塩素系化合物が検出されことによる周辺地下水調査 (8月, 1月実施)
廃棄物最終処分場からの異臭原因調査	BOD, COD, 金属, 農薬等	浸出水, 貯留水等の水質及び汚泥の組成分析等 (11月, 1月, 2月, 3月実施)
地下水水質調査	六価クロム, pH, EC等	平成19年度に発生した六価クロム漏えい影響調査 (平成19年度から継続)

Ⅲ 調 査 研 究 報 告

1. 木質バイオマス燃料に対する、薬物含浸廃木材混入の有無に関する簡易試験の開発

山村貞雄

1. はじめに

再生利用可能なバイオマスエネルギーとして、木質ペレットの活用が見直されているが、廃木材を原料に利用した場合、防腐剤等による環境汚染が懸念されている。このため、当県ではペレット燃料利用施設への補助や燃焼灰の再利用の条件として、原料に廃木材を使用しないこととしている。

しかし、他県には廃木材を燃料化する企業も多くあることから、有害物質含有廃木材の混入を危惧する声が起こっている。

廃木材も、成分的には間伐材等と異なるところがなく、明確な判定は難しい。そこで、廃木材に含まれることがある防腐剤等の重金属類に着目し、製品であるペレットやその燃焼灰を現場で調査することでチェックできないかを検討することとした。

2. CCAを中心とした木材防腐剤の特徴と経緯

(CCA: Cu, Cr, Asを含む木材防腐剤の総称)

木材の防腐処理としては、古くからクレオソートなどが利用されてきたが、

1963年：CCAのJIS規格制定

1966年：住宅金融公庫「木造住宅共通仕様書」への登載

1970年：建築基準法施行令「外壁内部等の防腐措置等」規定

等により、CCA処理木材は1960年代後半に大きく生産量を増し、1970年代から1996年の間、保存処理木材におけるCCA処理剤のシェアは50～70%で推移している。

1997年以降、水質汚濁防止法の規制強化を受け、Asを含有するCCA処理は急激に姿を消し、現在では第四級アンモニウム化合物などを含む様々な薬剤が使用されているが、その多くにCuが使用されており、「銅系」と呼ばれるこれらのものの使用割合は50%程度となっている¹⁾。

これら建材として使用された防腐処理木材は、建築物等の解体に伴って廃棄物として排出される。

一般的な日本家屋の場合耐用年数は30年程度と言われており、今後CCA処理木材の排出がピークを迎えることが予想される。

3. 簡易検査法に求められる条件

- ・現場で福祉保健所職員等が簡易に行える検査であること。
- ・多種の廃木材に対応できること。
- ・安価で行え、危険性の少ないこと。

等を考慮し、

- ・検査項目はCCA及び銅系防腐剤を念頭に、 Cr^{6+} 及びCuとする。
- ・Asは廃木材において減少している場合があることが知られているので対象としない。
- ・検出には共立理化学研究所のパックテスト法を用いる。
- ・検出感度は1%程度の廃木材混入を感知できる方法を検討する。
- ・高価な資材や危険な試薬は避ける。

ことを条件とした。

また、検査対象としては、バイオマス燃料製造工場及び燃料利用施設での検査を考えて、ペレット等の木質燃料及び燃焼灰とした。

4. 試薬等

以下の試験で使用した試薬等は次のとおり。

パックテスト

Cr^{6+} : WAK- Cr^{6+} , 測定範囲: 0.05～2 mg/L

Cu: WAK-Cu, 測定範囲: 0.5～10以上mg/L

pH: pH試験紙 (Macherry-Nagel)

K_2HPO_4 溶液

$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 45.6gを水100mLに溶かしたもの。
活性炭

グラファイトカーボン (Wako: 粉末)

ノーリットSX-II (以下「SX-II」という。)

ニトロセルロースろ紙

0.45 μm , ϕ 47mm

1/10リン酸

JIS9005に規定するリン酸10mLを純水で100mLとしたもの。(以下「1/10リン酸」という)

リン酸緩衝液 (pH5.8)

リン酸 2 水素ナトリウム 1 水和物2.539g +
リン酸水素 2 ナトリウム 7 水和物0.429gを水
200mLに溶かしたもの。

(以下「リン酸緩衝液 (pH5.8)」という。)

5. 燃焼灰検査方法の検討

燃焼灰の水溶液は高濃度のアルカリであり、Cuを溶出させるためには多量の酸が必要となる。また、ペレットボイラーの燃焼条件では、Crの大半は六価となっており、水で容易に溶出することが確認されている²⁾。さらに、ペレットの燃焼灰では木材に含有される金属類は100~200倍に濃縮されており、木材中の含有量が比較的低濃度でも検出が可能となる。

これらより、燃焼灰では水での溶出液でCr⁶⁺の検査を行う。

過去の研究^{2) 3)}で、灰の溶出液の半数程度が黄色~黒褐色に呈色しバックテスト検査の障害となったため、着色サンプルについて、バックテスト検査可能な程度まで脱色する方法について検討する。

5.1 実験1 脱色試験(活性炭処理)

5.1.1 予備実験

JIS-K0400-65-20に準拠し、硫酸アルミニウムによる処理を行った。

文献2) 3)において分析したサンプルの内、着色の見られた、No6, No11, No15, No25, No32, No50を用い、各灰1gに純水40mLをいれ1分間手で振とうし1時間静置し、浮遊物の下の中間層を取り溶出液とした。

溶出液10mLにK₂HPO₄溶液を0.1mL加え、リン酸でpH9に調整した後、1/10濃度の硫酸アルミニウムを0.1mL加えリン酸でpH7程度に調整し、混和した。(図1)

pH9に調整した段階で一部のサンプルで沈殿が見られた。Alをはじめとする金属の水酸化物と考えられる。沈殿が見られたものは多少色が薄くなっているがまだ色が残っている。

pH7としたものは凝集作用が見られ、90分後にはいくつかのもので色が薄くなったがバックテス

トにはまだ十分ではなかった。



図 1

5.1.2 サンプル

No50の灰50gに純水500mLを加え、3分間振とうし、10分間静置後上澄みを採取。

(以下「No50サンプル」という。)

5.1.3 操作手順

①グラファイトカーボン0.4gを純水に分散させ、ニトロセルロースろ紙に積層させた。

No50サンプル10mLにK₂HPO₄溶液0.5mLを加え、1/10リン酸でpH7に中和した。この試料をグラファイトカーボンを積層化したろ紙でろ過した。

②SX-II 0.4gを純水に分散させ、ニトロセルロースろ紙に積層させた。

No50サンプル10mLにK₂HPO₄溶液を0.5mL加え、1/10リン酸でpH7程度に中和し、この試料を上記のSX-IIを積層化したろ紙でろ過した。

③SX-II 0.03g, 0.05g, 0.08gを分取し、No50サンプル5mLを①と同様に中和した物を加え、それぞれ30秒及び60秒攪拌した後シリンジフィルターでろ過した。

5.1.4 結果

①色は薄くなったが少し残った。

②無色となった。

③攪拌時間では差はなく、SX-II 0.08及び0.05gでは無色であったが、0.03gでは薄い黄褐色が残った。

5.2. 実験2 六価クロム添加回収1

活性炭による六価クロムの吸着を確認するため、添加回収実験を実施した。

5.2.1 予備実験

はじめに、脱色の条件を確認するため、No50サ

ンプル 5 mL を容器に採取し、次の①～④の実験を行った。

- ①そのままシリンジフィルターでろ過
- ②SX-II 0.05g を入れ、攪拌後シリンジフィルターでろ過
- ③ K_2HPO_4 溶液 0.4 mL, 1/10 リン酸 0.1 mL を入れ、シリンジフィルターでろ過 (pH8 程度)
- ④ K_2HPO_4 溶液 0.4 mL, 1/10 リン酸 0.1 mL を入れ、さらに SX-II 0.05g を入れた後攪拌し、シリンジフィルターでろ過

その結果、

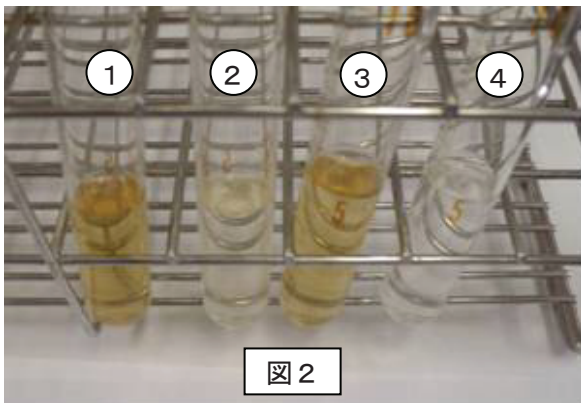
操作①：黄褐色

操作②：極薄い黄褐色 (パックテスト可能)

操作③：黄褐色

操作④：無色

となった。(図 2)



5.2.2 操作

Cr^{6+} 0.5 mg/L 溶液 5 mL に以下の試薬を加え、それぞれについてパックテストを行った。

- ①純水 0.5 mL
- ② K_2HPO_4 溶液 0.4 mL, 1/10 リン酸 0.1 mL
- ③純水 0.5 mL, SX-II 0.05g
- ④ K_2HPO_4 溶液 0.4 mL, 1/10 リン酸 0.1 mL, SX-II 0.05g

5.2.3 結果

操作①では 0.5 mg/L の発色が見られたが、操作②～④では発色はなかった。

操作②及び④では、パックテスト終了後のパック内の溶液が pH 7 程度であり、サンプルのアルカリ性及び K_2HPO_4 溶液による緩衝作用が強く、発色に必要な酸性領域まで pH が低下しなかったものと考えられた。このため、操作②、④で残った試料

に 1/10 リン酸 0.5 mL を添加し、酸性とした後パックテストを実施すると操作②では 0.3 mg/L, 操作④では 0.2 mg/L の発色が見られた。

グラファイトカーボン前処理カラム (InertSep Slim GC) を用いた事前の予備試験でも、pH 8 を下回ると Cr^{6+} が強く吸着されることが確認されており、操作④では SX-II に一部が吸着されたと考えられる。

5.3. 実験 3 六価クロム添加回収 2

実際のサンプル No50 を用いて Cr^{6+} 溶液の添加回収試験を実施した。

5.3.2 操作

- ①No50 サンプル 5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL + 1/10 リン酸 0.1 mL
- ②No50 サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 1 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL + 1/10 リン酸 0.1 mL
- ③No50 サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 2 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL + 1/10 リン酸 0.1 mL

これらに、SX-II 0.05g を加えて攪拌後シリンジフィルターでろ過、1/10 リン酸 0.5 mL を加えて酸性とし、直ちにパックテストを行った。

5.3.3 結果

操作①：痕跡程度の発色

操作②：0.15 mg/L

操作③：0.3 mg/L

となった。操作②では 0.3 mg/L, 操作③では 0.6 mg/L 相当の Cr^{6+} 添加量であり、回収率はおよそ 50% であった。

5.4. 実験 4 六価クロム添加回収 3

回収率を上げるため、より高 pH 領域での活性炭処理を検討した。(サンプルは No50)

5.4.2 操作

- ①サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 1 mg/L 溶液 1.5 mL
- ②サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 1 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL
- ③サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 1 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL + 1/10 リン酸 0.1 mL
- ④サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 10 mg/L 溶液 1.5 mL
- ⑤サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 10 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL
- ⑥サンプル 3.5 mL + Cr^{6+} 10 mg/L 溶液 1.5 mL + K_2HPO_4 溶液 0.1 mL + 1/10 リン酸 0.1 mL

それぞれに SX-II 0.05g を加え攪拌の後にシリン

ジフィルターでろ過し、1/10リン酸溶液を0.5mL
加え直ちにパックテストを実施した。

5.4.3 結果を表1に示した。

操作①0.2mg/L

操作②0.15mg/L

操作③0.15mg/L

操作④～⑥2mg/L程度

ただし、操作②は5分後には0.2mg/Lになった。

(図3)

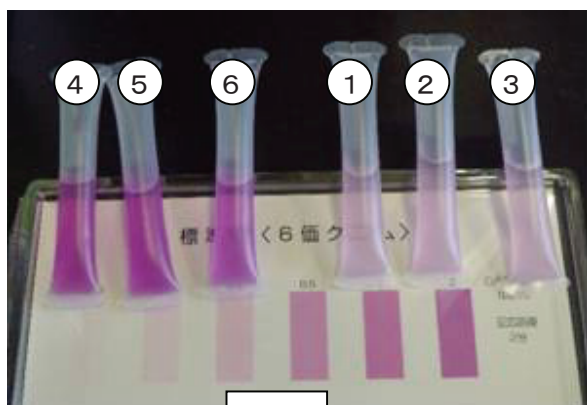


図3

また、操作④～⑥のサンプルについて、7倍希
釈し、パックテストを行った。

操作④”：0.3

操作⑤”：0.3

操作⑥”：0.2

であった。

SX-IIによる脱色後のサンプルについては、①、
②、④、⑤に薄い黄褐色が見られたが、パックテ
ストに支障はなかった。

表1 実験4 六価クロム添加回収3 結果

	K ₂ HPO ₄ 溶液	1/10 リン酸	Cr ⁶⁺ 濃度mg/L		回収 率%
			設定	測定	
①			0.3	0.2	67
②	0.1mL		0.3	0.2	67
③	0.1mL	0.1mL	0.3	0.15	50
④			3	—	
⑤	0.1mL		3	—	
⑥	0.1mL	0.1mL	3	—	
④”			3	2.1	70
⑤”	0.1mL		3	2.1	70
⑥”	0.1mL	0.1mL	3	1.4	47

注 ④”～⑥”の測定値は希釈前濃度への換算
値を示した。

以上から、燃焼灰中の検査では活性炭による脱
色操作を行うことにより、約70%の回収率でCr⁶⁺
の検査が可能であった。

つぎに木質ペレットの検査を検討した。

6. 木質ペレット検査方法の検討

CCA処理木材では、Cu、Crは水に対する溶解度
が低いことが知られている。

廃木材の混入率が低いサンプルでの検出を可能
とするためには酸での溶出が有効であるが、Cr⁶⁺
は酸条件では反応すると考えられる。

一方Cu、は先行文献⁴⁾では少なくとも80mg/kg程
度が含有することが報告されており、廃木材の混入率
が低いサンプルにも対応可能であると考えられる。

以上から、木質ペレットの簡易検査として、銅
分析法を検討する。

6.1 実験5 酸抽出の検討1

酸抽出によりどの程度の濃度が得られるか検討
を行った。

6.1.1 サンプル

①：A社製ペレット、原料は間伐材

②：B社製ペレット、原料は間伐材

③：C社製木材 防腐剤処理後の木材製品

6.1.2 操作手順

サンプル①、②及び、薄くそいだサンプル③を
それぞれポリ袋に入れ、ハンマーで粉碎した。

各1gを50mLポリ容器に入れ、0.1mol/L硝酸20
mLを入れ1分間手で振とうした。

1時間静置後上澄みを0.45μmシリンジフィル
ターで5mLろ過した。

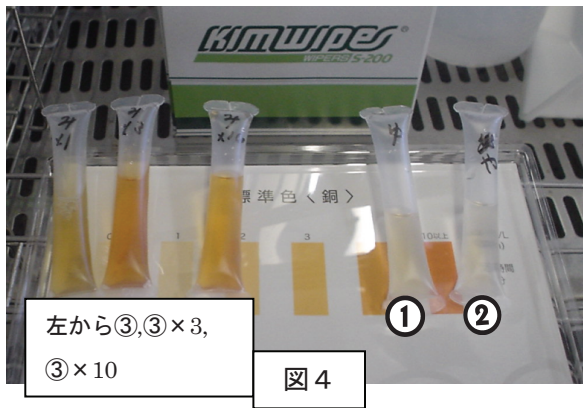
KOHで中和 (pH3～7程度)

サンプル①～③及び③を3倍、10倍に希釈した
物をパックテストで検査した。

6.1.3 結果

サンプル①、②はCuは検出されず、通常のペレ
ットではCuの溶出はないと考えられる。

サンプル③は1mg/L程度の発色があったが、す
ぐに色が濁った。(図4)



サンプル③は濃度が濃すぎるか妨害物質が多い可能性があるため、3倍及び10倍希釈で実験した。その結果、

サンプル③×3は10mg/L程度

サンプル③×10は5mg/L程度の発色があった。

3倍希釈のサンプルでは測定範囲を超えている可能性及び妨害物質が高濃度である可能性があり、この条件では50mg/L程度の溶出があったと考えられる。

6.2 実験6 酸抽出の検討2

より濃度の高い抽出を検討するため粉砕方法、塩酸、硝酸の濃度を変えて検討した。また、バックテストのpH条件もあわせて検討した。

6.2.1 サンプル

- ①：D社ペレット 製品
- ②：E市 建造物解体木材
- ③：F社 廃木材
- ④：C社製木材 防腐剤処理後の木材製品

6.2.2 操作手順

サンプル①～④をポリ袋に入れ、ペンチで粉砕した。

各サンプルにつき1gをそれぞれ4個の50mLポリ容器に入れ、

- i) 0.5mol/L硝酸20mL
- ii) 0.1mol/L硝酸20mL
- iii) 0.5mol/L塩酸20mL

iv) 0.1mol/L塩酸20mLをそれぞれ入れ、1分間手で振とうした。

1時間静置後上澄みを0.45μmシリジフィルターで5mLろ過した。

2mol/L KOHで中和 (i, iiiは1.25mL, ii, ivは0.25mL), ii, ivには純水1mLを追加したのち混

和した。

各サンプルについて、バックテストを行い、発色した物について10倍希釈で、再度バックテストを実施した。

6.2.3 結果

ペンチでの粉砕は、ハンマーに比べて効果的であるが、ペレットに比べ、木材サンプルでは塊が大きくなる傾向がある。

①～③のサンプルでは、銅のバックテストで発色は見られなかった。

サンプル④では中和により、ii, ivに暗青色の濁りが生じ、沈殿を生じた。

④-i, iiiの中和後のpHは6

④-ii, ivのpHは8であった。

④-i～ivのバックテストはすべて銅の発色が見られたが、i, iiiは発色が弱かった。

④-i～ivを10倍希釈したのち、バックテストを実施した結果、i, ii, ivは10mg/L程度、iiiは5mg/L程度の発色が見られた。

Cu^{2+} は中和によって $\text{Cu}(\text{OH})_2$ となって沈殿するので、この沈殿は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と見られる。

これを避けるためには、現場での操作であることも考えてpH6以下でバックテストを行う必要がある。

以上から、酸抽出により100mg/L程度の銅の溶出が可能であることが確認された。

6.3 実験7 脱色試験1

酸で溶出を行った場合、淡黄色に着色することが多く、バックテストの障害となるため、活性炭による脱色を検討した。活性炭はSX-IIを使用した。

6.3.1 サンプル

A社製ペレット20gをペンチで粉砕し、0.1mol/L硝酸400mLを加え1分間手で振とう後1時間静置した。この溶液の上澄みをサンプル（以下「木質サンプル」と言う）として用いた。

6.3.2 操作手順

①木質サンプル5mLをシリジフィルターでろ過。

②木質サンプル5mLにSX-II 0.05gを加えシリジフィルターでろ過。

③木質サンプル5mLにリン酸緩衝液 (pH5.8) を0.1mL加え、SX-II 0.05gを加え攪拌した後、シリジフィルターでろ過。

- ④木質サンプル 5 mLにリン酸緩衝液 (pH5.8) 0.1mLと 2 mol/LKOH0.1mLを加え, SX-II 0.05gを加え攪拌した後, シリンジフィルターでろ過.

6.3.3 結果

- ①では淡黄褐色の色が残った.
②~④は無色となった.

6.4 実験8 脱色試験2

活性炭の必要量の検討を行った.

6.4.1 サンプル:木質サンプルを使用した.

6.4.2. 操作手順

- ①木質サンプル 5 mLにSX-II 0.05gを加えシリンジフィルターでろ過した.
②木質サンプル 5 mLにSX-II 0.03gを加えシリンジフィルターでろ過した.
③木質サンプル 5 mLにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過した.

6.4.3 結果

- ①~③すべて無色となった.

6.5 実験9 添加回収試験

6.5.1 サンプル:木質サンプルを使用した.

6.5.2 操作手順

以下のサンプルにそれぞれパックテスト (Cu)を行った.

- ①木質サンプル 5 mLにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過.
②木質サンプル3.5mLにCu溶液 (10mg/L) を1.5 mL, 加え, さらにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過.
③木質サンプル3.5mLにCu溶液 (10mg/L) を1.5 mL, 加え, さらにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過した後, リン酸緩衝液 (pH 5.8) 0.1mLを加えた.
④木質サンプル3.5mLにCu溶液 (10mg/L) を1.5 mL, 加え, さらにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過した後, リン酸緩衝液 (pH 5.8) 0.2mLを加えた.
⑤木質サンプル3.5mLにCu溶液 (10mg/L) を1.5 mL, 加え, さらにSX-II 0.02gを加えシリンジフィルターでろ過した後, リン酸緩衝液 (pH 5.8) 0.1mL, 2 mol/LKOH0.1mLを加えた.

6.5.3 結果

- ①は発色なし.
②~⑤は 3 mg/Lの発色があった. ただし, ③~⑤は混和後直ちに 3 mg/L程度まで発色したが, ②ははじめはやや薄く, 徐々に濃くなり, 規定の1分後には 3 mg/Lとなった.

②~⑤では計算上 3 mg/LのCu濃度であり, 理論どおりの検査結果となった.

なお, ①, ②ではパックテストの測定条件であるpH2~pH10を下回り, pH1程度であったが, このサンプルでは特に支障なく測定できた.

6.6 実験10 銅含有サンプルの検査

6.6.1 サンプル

- ①: C社製木材 防腐剤処理後の木材製品
②: 銅系防腐剤使用廃木材 中央部
③: 銅系防腐剤使用廃木材 外周部
④: A社製ペレット, 原料は間伐材
⑤: B社製ペレット, 原料は間伐材
⑥: ④1.8g+③0.2g
(防腐剤使用木材10%含有)
⑦: ⑤1.98g+③0.02g
(防腐剤使用木材1%含有)
⑧: ③4g

6.6.2 操作手順

薄くそぎ, 1 cm程度の長さとしたサンプル①~③及び④, ⑤のペレットをポリ袋に入れ, ペンチで粉碎した.

各サンプルにつき2g (⑥, ⑦は合計) をそれぞれ100mLポリ容器に入れ, 0.1mol/l硝酸40mLをそれぞれ加え, 1分間手で振とうした.

5分間静置後上澄みを5mL分取し, SX-II 0.02gを加え混和, 0.45 μ mシリンジフィルターでろ過した. (サンプル①~⑧)

また, 30分静置後上澄みを5mL分取し, SX-II 0.02gを加え混和, 0.45 μ mシリンジフィルターでろ過した. (サンプル①"~⑧")

リン酸緩衝液 (PH5.8) を0.2mLを加え混和.

各サンプルについて, ①~③は5倍希釈でパックテストを行い, 発色した物について, 適宜希釈倍率を高めて, 再度パックテストを実施した. また, ④~⑦, ④"~⑦"はそのままパックテストを実施した. ②②"は5倍希釈で発色しなかったのので無希釈で再度検査を行った. ⑧, ⑧"は10倍,

20倍希釈で検査した。

6.6.3 結果

結果を表2に示す

測定値が5mg/Lを超える場合、判定が不明確になり判定における個人差も大きくなった。

廃木材混入ペレットが入手できなかったため、廃木材を用いてサンプルとしたが、ペンチでは均質かつ細かく粉碎することはできなかった。

③”と⑦”の換算値はそれぞれ25mg/L、50mg/Lと2倍の差があるが、これはパックテストの測定誤差だけでなく、サンプルの不均質も影響している可能性がある。また、サンプル量を2倍にした⑧、⑧”では③、③”の2倍以上の換算値となっており、このレベルではサンプルと酸との比率を高くすれば感度の上昇が望める。ただし、サンプル比が高くなれば、静置時間を延ばす等の措置が必要となる。なお、ペレット化したものはペンチで容易に粉碎することが可能であり、酸抽出が容易に進むことが期待できる。

②、③に使用した銅系防腐剤使用廃木材は半径5cm程度の丸太であり、表面から3cmより深い部分には薬液は浸透していなかった。①のサンプルは内部も外部も違いはなく、先行文献⁴⁾でも大きな違いのないデータが見られるので、木材の大きさ、形状や処理方法でばらつきがあるものと思われる。

7.まとめ

7.1 燃焼灰の検査

凝集剤による脱色は効果が不十分であった。

色素の活性炭による吸着は活性炭量とpHにより変化し、pHが低下するに従って強く吸着する。

活性炭はCr⁶⁺も吸着し、特に中性域以下では強く吸着するため、回収率を上げるためにはアルカリ領域で活性炭処理を行う必要がある。

適正に活性炭脱色を行った場合の回収率は70%程度であった。

アルカリ性またはpH緩衝能の強いサンプルはパックテストで十分な発色ができないので、酸性とした後に測定する必要がある。

CCA処理廃木材には200～2000mg/kg程度のCrが含有されている⁴⁾。燃焼により100～200倍程度濃縮するため、1%混入でもほとんどの場合溶出液は2mg/L以上と考えられ、この簡易測定法によって十分判別可能である。

特に問題のない施設の燃焼灰では、溶出液のCr⁶⁺濃度は0.9mg/L以下であることが報告されている²⁾。一方、炉の損傷等によりステンレスが露出した場合、1～5mg/L程度であり、この試験手順に換算すると、0.5～2mg/Lは燃焼炉のステンレス由来の可能性が考えられる。

7.2 木質ペレットの検査

酸で抽出することにより、水での操作に比べ⁴⁾10倍程度高濃度のサンプルを作成できた。

着色した溶液は、活性炭で効果的に脱色できた。

溶出液の濃度を上昇させるには、サンプル割合の増加、静置時間の増加が効果的であった。

間伐材等由来のペレットではCuは検出されなかった。

銅系防腐剤使用廃木材が1%程度混入したことを想定したサンプルでCuを検出できた。

Cuのパックテストは瞬間的に発色する。色が濁ったり、発色に時間がかかる場合は妨害物質やCuの濃度が濃すぎる可能性があるため、希釈して測定

表2 実験10銅含有サンプルの検査結果 (mg/L)

	①	①”	②	②”	③	③”	④	④”	⑤	⑤”	⑥	⑥”	⑦	⑦”	⑧	⑧”
1倍			0	痕跡			0	0	0	0	2	4	痕跡	0.5		
5倍	5	5	0	0	2.5	5										
10倍	5	5			1.5	2.5									5	8
20倍	5	10													3	5
80倍	1.5	3														

する必要がある。

測定値が5 mg/L以上では判定が難しくなるので、希釈して測定する。

妨害物質の可能性については、今回は現場での簡易測定かつ定性的な検査方法が目的であったため検討しなかった。

7.3 簡易検査法

以上から、検査方法を以下のようにとりまとめた。

7.3.1 燃焼灰中の Cr^{6+}

サンプル：燃焼灰1 gを分取

洗 浄 液：純水40mL

溶出操作：振とう時間1分，静置時間5分

前 処 理：シリンジフィルターでろ過し，無色あるいはバックテスト可能な程度であればpH調整，バックテストで測定。

脱 色 ①：pH調整を行わず，溶出液5 mLに対し，SX-II 0.05gを加え，0.45 μm シリンジフィルターでろ過。

無色あるいはバックテスト可能な程度であればpH調整，バックテストで測定。着色が著しい場合は，サンプル採取からやり直し，脱色①に換えて脱色②を行う。

脱 色 ②：溶出液5 mLに対し，1/10リン酸0.1 mLとSX-II 0.05gを加え，0.45 μm シリンジフィルターでろ過。

pH 調 整：バックテスト前にろ過液に対し1/10リン酸0.5mLを加える。

バックテスト (Cr^{6+}) で判定。

測定後の液が酸性であること。

(1/10リン酸で調整して再度測定。)

判定の目安：燃焼灰中には Cr^{6+} が一定量存在するため，この検査方法の場合，0.5mg/L程度は天然由来の可能性はある。

一方，廃木材を1%含有した場合，少なくとも2 mg/L程度の Cr^{6+} が考えられる。

バックテストの誤差も考慮し，1 mg/L以上の検出があった場合，持ち帰り公定法での検査を実施する。

7.3.2 木質ペレット中のCu

サンプル：ペレットをポリ袋中でペンチで粉碎

し2 gを分取する。

洗浄液（酸）：0.1mol/L硝酸20mL

溶出操作：振とう時間1分，静置時間5分

(状況により可能であれば30分静置)

脱 色：pH調整を行わず，溶出液5 mLに対し，SX-II 0.02gを加え，0.45 μm シリンジフィルターでろ過。

pH調整：バックテスト前にろ過液に対しリン酸緩衝液 (pH5.8) 0.2mLを加える。

バックテスト (Cu) で判定。

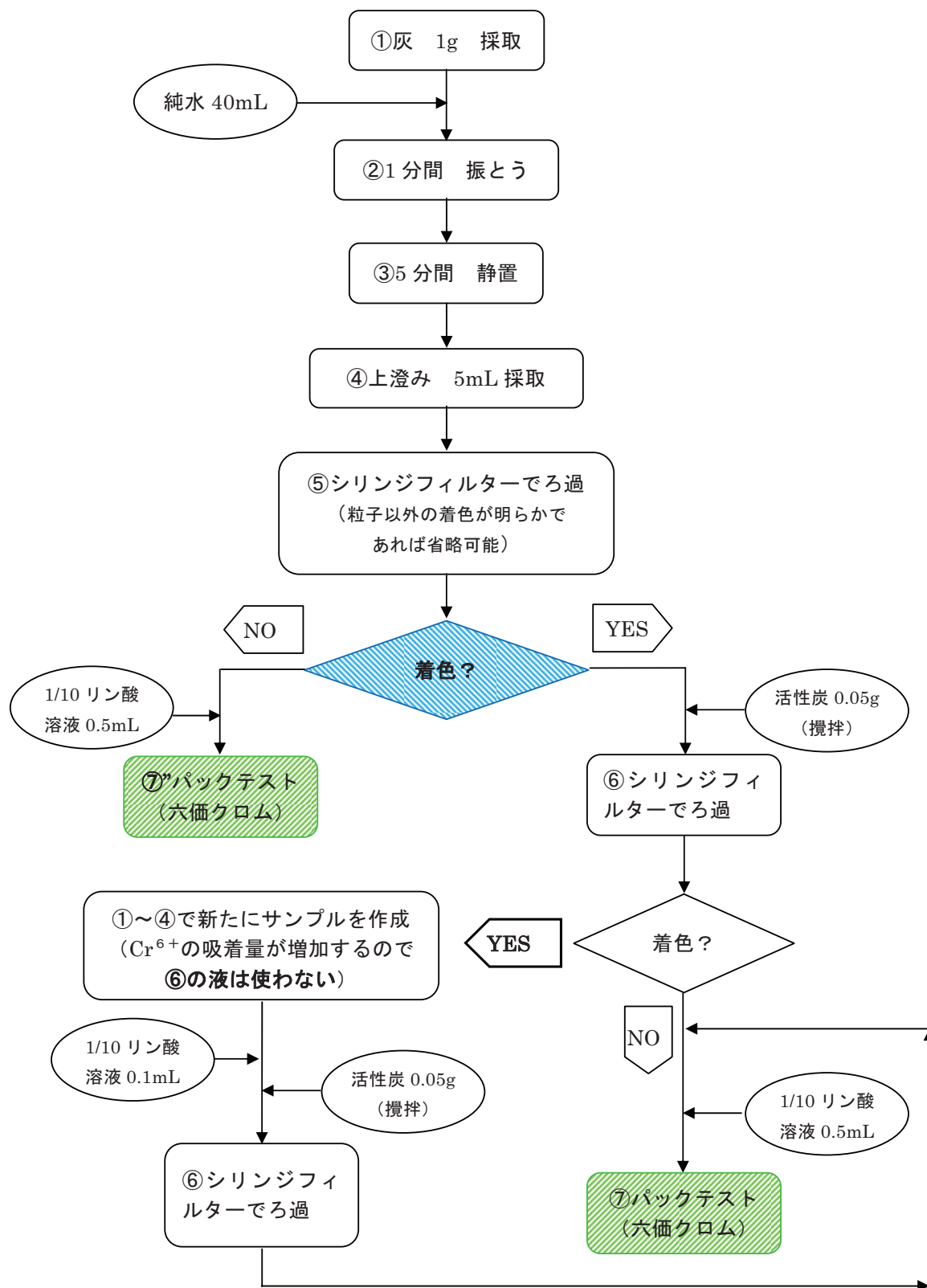
濁りが生じる場合や測定値が5 mg/L以上となる場合は，適宜希釈して再度測定する。

判定の目安：木質ペレット燃焼灰におけるCu含有量は0.05%程度と報告されている⁵⁾。ペレットの含有量はこの1/100程度と考えられ，これが全量溶出すれば0.05 mg/L相当となるがこの検査方法では検出限界以下となる。0.5mg/L以上が検出された場合，持ち帰り公定法での検査を実施する。

参考文献

- 1) 日本木材防腐工業組合HP
<http://www.jwpia.or.jp/shinchaku/index.html>
- 2) 十川絃一，山村貞雄：木質ペレット燃焼灰を適正かつ安全に有効利用するための調査研究，高知県環境研究センター所報，第26号，17-23，2009
- 3) 山村貞雄，十川絃一：木質ペレット燃焼灰を適正かつ安全に有効利用するための調査研究（追加調査報告），高知県環境研究センター所報，第27号，57-60，2010
- 4) 斎藤ら，未使用及び廃材となったCCA処理木材中の重金属類について
神奈川県環境科学センター研究報告，第28号，66-72
- 5) 高橋ら，木質バイオマス燃焼灰の安全性評価及び有効利用，北海道立工業試験場報告，No 307，59-67

燃焼灰中の六価クロム簡易試験フロー



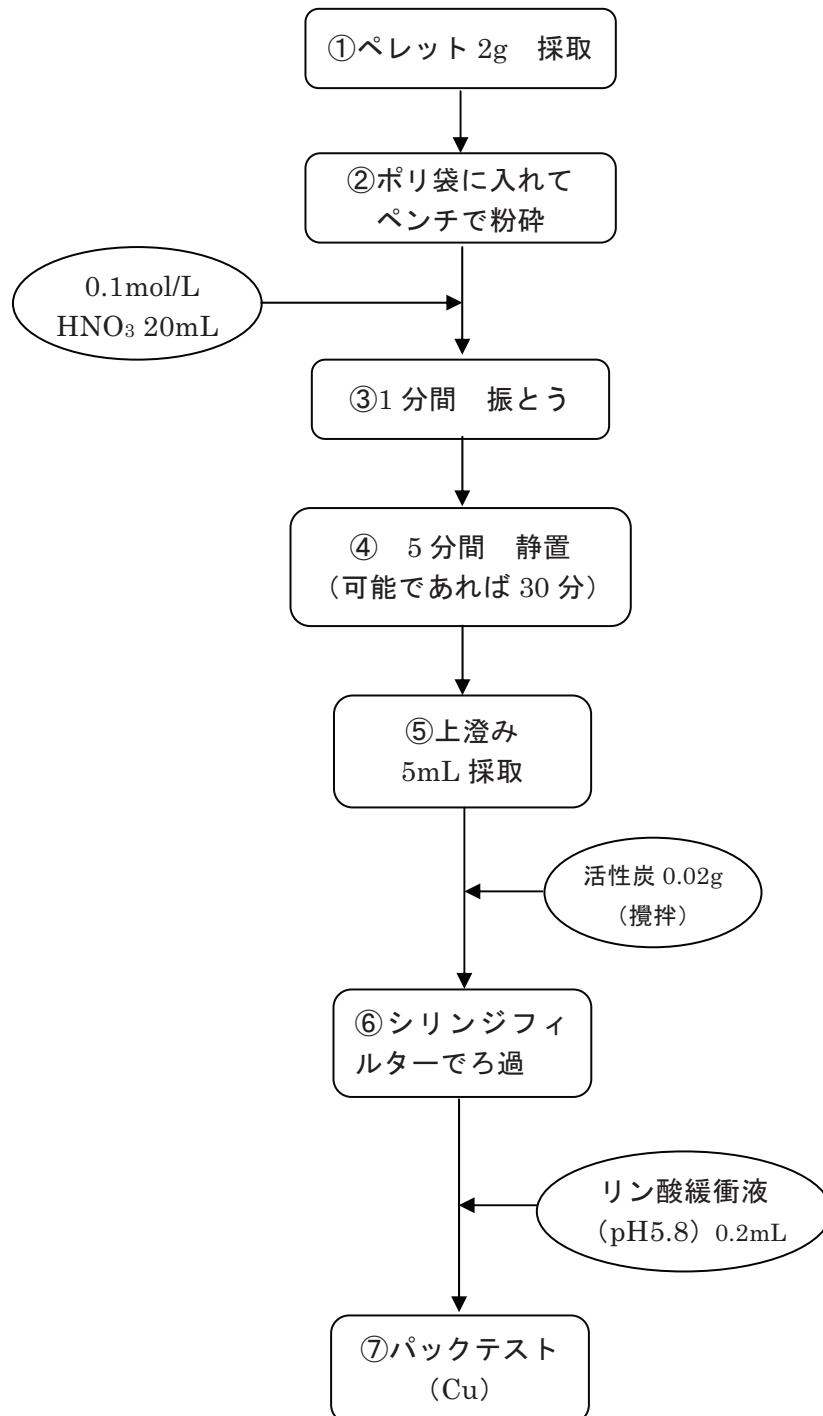
<注>

● 活性炭は六価クロムを吸着するので、パックテストの判定が可能であれば⑦へ

● パックテスト後の液が酸性であること。(1/10 リン酸で調整)

○ 廃木材を 1%含有した場合、少なくとも 2mg/L 程度の Cr⁶⁺が考えられる。パックテストの誤差も考慮し、1mg/L 以上の検出があった場合、持ち帰り公定法での検査を実施する。

木質ペレット中の銅 簡易試験フロー



<注>

○リン酸緩衝液 (pH5.8)

リン酸 2 水素ナトリウム 1 水和物 2.539g+リン酸水素

2ナトリウム 7 水和物 0.429g を水 200mL に溶かす.

○5mg/L 以上の場合, 判定が難しくなるので, 適宜希釈して測定する.

○0.5mg/L 以上が検出された場合, 持ち帰り公定法での検査を実施する.

2. 高知県における酸性雨調査

第13報 県単独測定所（香美市香北町）における湿性沈着について

富田健介・桑尾房子

Acid Precipitation Survey in Kochi Prefecture (XⅢ) Trends of acid deposition in Kami City

Kensuke Tomita Fusako Kuwao

【要旨】 高知県の香美市香北町において行っている酸性雨の湿性沈着についてのとりまとめを行った。pHは一時低い値を示したことがあったが、2009年度からはほぼ安定した値をとっている。年間のイオン濃度や沈着量については減少傾向にある。イオン濃度、沈着量の双方において nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ に各々強い相関がみられた。今後も同地点で調査を続けることで、動向を観察していく必要がある。

Key words：酸性雨，香北町，湿性沈着

1. はじめに

酸性雨は大気汚染等が原因で生じる降雨の酸性化のことで1970年代から国際的な環境問題の一つとなっている。

わが国では1980年代から国や各自治体による研究が開始された。1991年度から始まった全環研の第1次調査は降雨のみの分析であったが、第3次調査ではフィルターパック法による乾性成分の分析、第4次調査ではパッシブサンプラーによる成分分析も行われるようになった。

高知県では1983年から香美市香北町（旧香美郡香北町）で測定を行っている。測定方法は1983年から1999年7月までは開放型ろ過式捕集器により行っていたが、1999年8月から冷蔵保存が可能なwet only型採取器へ変更した。2000年からフィルターパックによる乾式成分分析を、2009年からは従来のN式からO式パッシブサンプラーを用いた分析を開始した。

本報では2007年から2011年までの香北町における酸性雨の湿性成分のデータについてとりまとめを行ったのでここに報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

高知県香美市香北町永瀬1328-1

永瀬ダム管理事務所屋上

採取機器は永瀬ダム管理事務所の屋上（地上から11m）に設置した。

調査地点は県中央部から北東に約30km、海岸線からは約23kmに位置する山間の町である。周辺はスギやヒノキなどの針葉樹を中心とした森林が大部分を占め、南西約10kmに年排出量 SO_x 約4t、 NO_x 約0.6tの温水プールがあるだけで、半径10km以内には他に大きな発生源は認められない。



図1 調査地点

2.2 採取方法

採取機器 小笠原計器 US-330

1週間もしくは2週間ごとにサンプルとなる雨水を回収した。

2.3 調査期間

調査期間は2007年度から2011年度までの5年間。

2.4 調査項目及び分析方法

回収した試料を湿性沈着モニタリング手引書に従い、以下の表に示す項目と方法により分析を行った。

表1 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
pH	ガラス電極法
EC	電気伝導度法
Na ⁺	イオンクロマト法
K ⁺	イオンクロマト法
NH ₄ ⁺	イオンクロマト法
Ca ²⁺	イオンクロマト法
Mg ²⁺	イオンクロマト法
NO ₃ ⁻	イオンクロマト法
Cl ⁻	イオンクロマト法
SO ₄ ²⁻	イオンクロマト法

3. 結果及び考察

3.1 経年変化

酸性雨の分析項目である主要成分や降水量の年平均値の変化を表2～3と図2～4に示す。硫酸イオンとカルシウムイオンは海水中にも存在するため、海塩の影響を除いた値である非海塩由来成分（以下nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺と表記）を用いた。非海塩由来成分はサンプル中のナトリウム濃度を元に換算を行った。

降水量は原則として採取したサンプル量から求めた値を基にした。オーバーフローがあった場合は永瀬ダムに設置している雨量計のデータを用いた。降水量は2007年度から2009年度までは前報の平均値である2831mmよりも650mm程度少なく、2010年度と2011年度は前報の平年値程度であった。

pHは前報での調査では4.7台では安定して推移していた。降水量の少ない年である2007年は4.64、2008年は4.63とこれまでよりも酸性の強い雨が観測された。2009～2011年度は4.8台とこれまでよりもpHが高い雨が観測された。観測された

NO₃⁻とnss-SO₄²⁻の値が低下するにつれ、pHは増大している。このことからこれらのイオンが酸性雨に大きく影響していることが示唆されている。

表2～3に示すイオン濃度は2007年度が最大値であり、2010年度にかけて徐々に低下していたが、2011年度は前年度に比べてわずかに増加した。沈着量もイオン濃度と同じ挙動を示した。2007年度から2009年度の値を比較すると、降水量はほとんど変わらないが各イオンの沈着量は低下していた。沈着量は大気状態と降水量に大きく影響されるが、降水量はほとんど変化していないことから大気状態の影響が強かったと考えられる。

3.2 月別変化

酸性雨の分析項目である2007～2011年度の主要成分や降水量の月別平均値の変化を表4～5と図5～7に示す。

高知県の降水量は例年なら春先から徐々に増えていき、10月頃から減少していく。特に7月から9月はしばしば台風が来襲するため、降水量はかなり多くなる。しかし、2007年度から2010年度までは接近した台風は数個あったものの上陸した台風は0であったため、本報での8月と9月の平均降水量はこれまでの平年値の半分程度になっている。12月と1月は平均降水量が100mmを下回り、pHは大きく低下した。特に2011年1月の降水量は7mmと極端に少雨であったため、pHは4.20の値を示した。

各イオンとも冬季に観測された濃度が高く、特に1月はほとんどのイオン濃度において最大の値を示している。特にnss-SO₄²⁻やNO₃⁻の陰イオンは顕著な変動を示した。これがpHを大きく低下させた原因の一つと考えられる。

nss-Ca²⁺濃度については、本報の調査では2月に最大値を観測した。冬季は大陸からの西風が強くなり、南風が強い夏季と比較すると大陸由来の成分が与える影響が大きくなる。4月と5月はほぼ毎年県内でも黄砂が観測されており、nss-Ca²⁺濃度は黄砂の影響を強く受けていると考えられる。黄砂の主成分の一つはCaCO₃でアルカリ成分を含むため、NH₄⁺とともに酸性雨を中和していると考えられている。そのため、黄砂が観測された際のサンプルのpHは通常よりも高い値を示すことが多かった。

各イオンの総沈着量は1月から増加していき、6月が最大になり徐々に低下していく傾向になっている。これは年間の降水量推移とほぼ同じ挙動を示していることから総沈着量は降水量に最も影響をされていると考えられる。

3. 3 観測成分の相関

調査期間中に観測された各成分の分析値の相関を表6～7に示す。分析値は回収した各サンプルの値を用い、用いたデータ数は $n=128$ であった。

イオン濃度、沈着量ともに nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ は各々が強い相関を示した。イオン濃度の相関は正の相関性が強く、相関係数は0.8を超えていた。

また、 H^+ は nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ それぞれと強い正の相関を示し、年平均値・月平均値ともに同じ挙動を示した(図3, 6)。 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- は酸性成分であるため正の相関を示すのは当然であるが、 NH_4^+ はアルカリ成分であり正の相関への直接的な影響は考えられない。前報でも報告したように大規模かつ複合的な発生源からの長距離影響が考えられたが、今回の報告結果も前報を裏付ける結果となった。

その他のイオンでは Na^+ と Mg^{2+} は多くのイオンと相関がみられた。 Na^+ と Mg^{2+} は主に海水に起因するイオンであり、海岸から約23kmしか離れていない調査地点では他のイオンと同様に気象条件によっては海塩の影響が無視できなかったと考えられる。

4. まとめ

- ・pHは2007年度と2008年度はこれまでよりも低下したが、2009年度からはほぼ安定した値で推移している。
- ・各イオンの年間濃度と沈着量ともに減少傾向にある。
- ・月別の降水量は1月から増加していき6月にピークを迎え、徐々に減少していく傾向にあった。これはpHの変化とほぼ一致した。
- ・月別のイオン濃度はほとんどが1月を最大となった。 nss-Ca^{2+} は黄砂の影響、それ以外のイオンは降水量の影響を主に受けていると考えられる。
- ・月別沈着量は6月が最大となった。これは月別降水量の推移と一致している。
- ・ nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ は各々強い相関がみられ、

経年変化や月別変化も似た変動を示したことから、前報の報告結果を裏付ける結果を示した。

文 献

- 1) 川村速雄ら：高知県における酸性雨調査(第1報)，高知県公害センター所報，1，105-112，1984
- 2) 門田泰昌ら：高知県における酸性雨調査(第2報)，高知県公害センター所報，4，23-32，1987
- 3) 樋口美和ら：高知県における酸性雨調査(第3報)，高知県公害センター所報，5，29-35，1988
- 4) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査(第4報)，高知県公害センター所報，6，29-31，1989
- 5) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査(第5報)，高知県公害センター所報，7，34-41，1990
- 6) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査(第6報)，高知県公害センター所報，8，29-34，1991
- 7) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査(第7報)，高知県公害センター所報，9，35-39，1992
- 8) 鎮西正道ら：高知県における酸性雨調査(第8報)，高知県公害センター所報，11，49-68，1994
- 9) 植松広子ら：高知県における酸性雨調査(第9報)，高知県公害センター所報，15，117-124，1998
- 10) 植松広子ら：高知県における酸性雨調査(第10報)，高知県公害センター所報，19，27-35，2002
- 11) 武市佳子ら：高知県における酸性雨調査(第11報)，高知県公害センター所報，20，23-31，2003
- 12) 山村貞雄ら：高知県における酸性雨調査(第12報)，高知県公害センター所報，23，21-26，2007
- 13) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書(第2報)

表 2 主要成分の年平均濃度

年度	降水量 (mm)	pH	イオン濃度($\mu\text{mol/L}$)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	nss-Ca^{2+}
2007	2165	4.64	11.1	13.0	14.6	2.5
2008	2172	4.63	9.4	9.4	11.5	1.5
2009	2220	4.81	6.6	6.8	10.2	1.3
2010	2687	4.90	5.2	4.9	7.2	0.7
2011	2918	4.86	6.3	7.2	7.6	0.8

表 3 主要成分の年間沈着量

年度	降水量 (mm)	pH	沈着量(m mol/m^2)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	nss-Ca^{2+}
2007	2165	4.64	23.9	28.1	31.5	5.4
2008	2172	4.63	20.4	20.3	24.9	3.3
2009	2220	4.81	14.6	15.1	22.6	2.9
2010	2687	4.90	14.0	13.1	19.3	1.9
2011	2918	4.86	18.2	20.9	22.1	2.3

表 4 主要成分の月別平均濃度

	平均降水量 (mm)	pH	イオン濃度($\mu\text{mol/L}$)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	nss-Ca^{2+}
4月	192.5	4.79	4.95	1.87	4.00	2.05
5月	328.9	4.78	3.91	1.37	3.15	1.45
6月	387.8	4.74	4.05	1.63	4.22	0.67
7月	335.9	4.89	3.20	1.23	3.09	0.42
8月	209.3	4.67	4.60	1.55	3.31	0.38
9月	186.6	4.84	3.15	0.74	1.94	0.27
10月	196.4	4.85	2.68	1.59	2.01	0.45
11月	137.3	4.90	2.91	0.90	2.07	0.64
12月	59.2	4.61	7.27	1.94	4.25	2.61
1月	74.1	4.37	10.56	3.43	7.31	2.31
2月	147.0	4.72	7.46	2.60	5.29	4.67
3月	177.0	4.80	4.80	2.12	4.11	2.36

表5 主要成分の月別沈着量

	平均降水量 (mm)	pH	沈着量(m mol/m ²)			
			NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
4月	192.5	4.79	1.85	2.04	2.32	0.50
5月	328.9	4.78	2.51	2.55	3.13	0.60
6月	387.8	4.74	3.06	3.57	4.94	0.33
7月	335.9	4.89	2.09	2.35	3.13	0.18
8月	209.3	4.67	1.88	1.84	2.09	0.10
9月	186.6	4.84	1.15	0.79	1.09	0.06
10月	196.4	4.85	1.03	1.77	1.19	0.11
11月	137.3	4.90	0.78	0.70	0.86	0.11
12月	59.2	4.61	0.84	0.65	0.76	0.19
1月	74.1	4.37	1.53	1.44	1.63	0.22
2月	147.0	4.72	2.14	2.17	2.35	0.87
3月	177.0	4.80	1.66	2.13	2.20	0.53

表6 イオン濃度の相関 (相関係数:r データ数n=128)

	H ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
H ⁺	1.000							
NO ₃ ⁻	0.782	1.000						
Cl ⁻	0.562	0.695	1.000					
NH ₄ ⁺	0.761	0.876	0.650	1.000				
Na ⁺	0.534	0.693	0.990	0.642	1.000			
Mg ²⁺	0.529	0.755	0.957	0.704	0.969	1.000		
nss-SO ₄ ²⁻	0.826	0.829	0.701	0.923	0.696	0.754	1.000	
nss-Ca ²⁺	0.310	0.667	0.532	0.640	0.568	0.702	0.683	1.000

表7 沈着量の相関 (相関係数:r データ数n=128)

	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	1.000						
Cl ⁻	0.570	1.000					
NH ₄ ⁺	0.739	0.712	1.000				
Na ⁺	0.592	0.994	0.710	1.000			
Mg ²⁺	0.588	0.987	0.710	0.991	1.000		
nss-SO ₄ ²⁻	0.798	0.855	0.855	0.850	0.844	1.000	
nss-Ca ²⁺	0.415	0.304	0.438	0.303	0.349	0.420	1.000

高知県における酸性雨調査 28, 2011

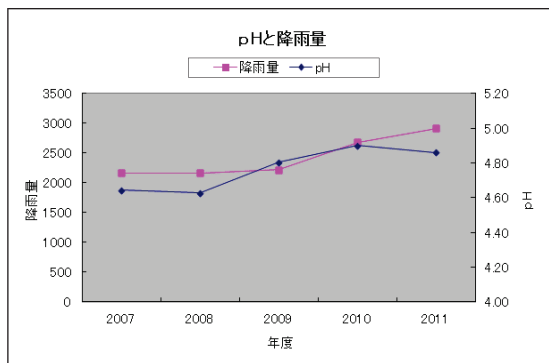


図 2

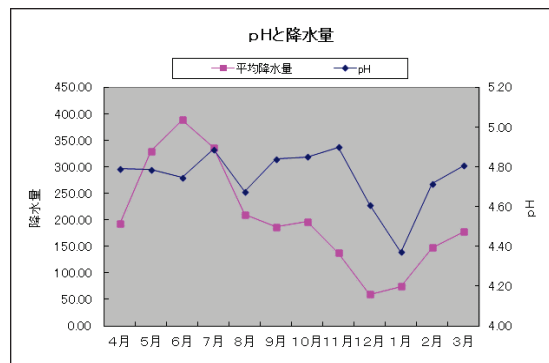


図 5

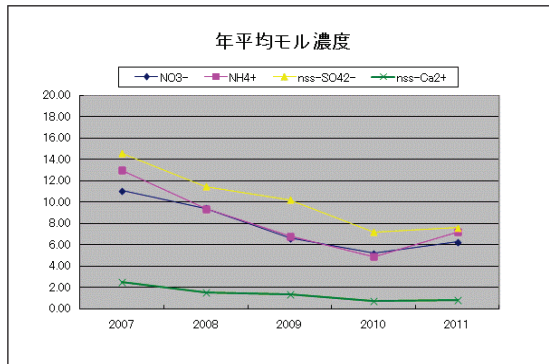


図 3

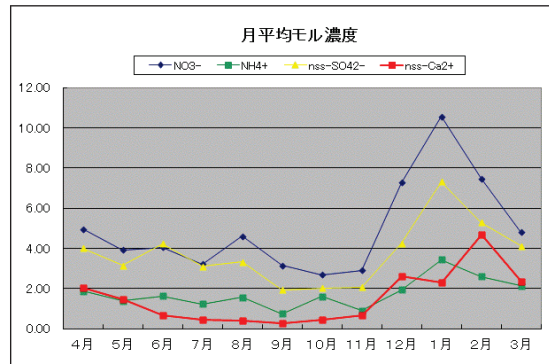


図 6

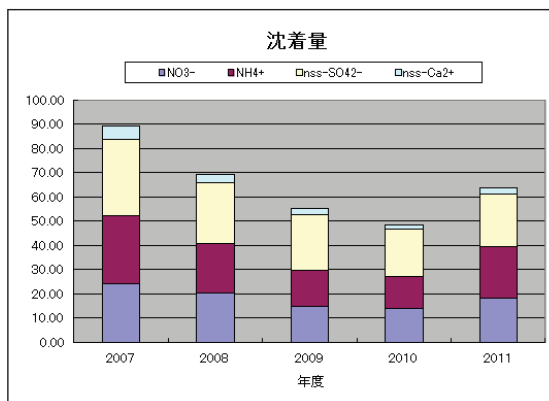


図 4

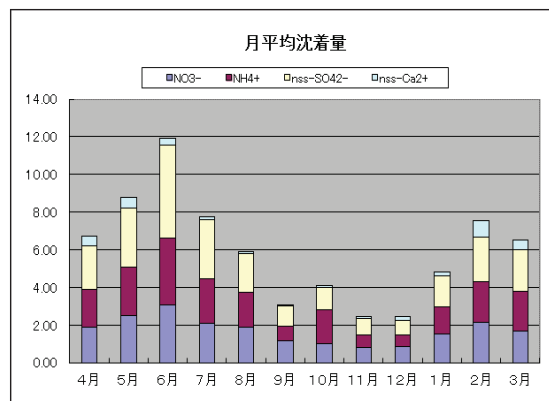


図 7

3. 航空機騒音に関する並行測定の結果について（第2報）

武市佳子・西 孝仁

Results of parallel measurement on the Aircraft noise (II)

Yoshiko Takechi ・ Takahito Nishi

【要旨】 航空機騒音に係る環境基準が一部改正され、評価指標が加重等価平均感覚騒音レベルWECPNLから時間帯補正等価騒音レベルLdenに変更されることとなった。新しい評価指標への取り組みとして、当所では2009年度から従来より使用している測定装置と、新基準に対応するため導入された新しい測定装置との並行測定を行っている。

2010年度の測定結果は、Ldenが45.5～53.5で新しい環境基準をみたしており、WECPNLとLdenの差は13.5～14.9であった。今後も、航空機騒音の自動識別機能の有用性を検討し、新たに対象となった地上音の測定技術の向上に努めたい。

Key words：航空機騒音、環境基準、時間帯補正等価騒音レベルLden、自動識別機能

1. はじめに

1.1 目的

2007年12月17日に、「航空機騒音に係る環境基準」が一部改正され、評価指標は現行の加重等価平均感覚騒音レベルWECPNLから時間帯補正等価騒音レベルLdenに変更されることとなった。また、環境省より2009年7月に「航空機騒音測定・評価マニュアル」が開示され、2012年11月にその内容を拡充した「航空機騒音測定・評価マニュアル」が作成された。

新しい評価指標への取り組みとして、当所では2009年に、従来より使用している測定装置（以下「旧機種」）と、新基準に対応するため導入された新しい測定装置（以下「新機種」）の並行試験を実施し、測定結果を報告した¹⁾。

その後も2013年4月1日の施行に向け、測定地点の状況に応じ並行試験または新機種単独で測定を行っており、今回は2010年の結果を報告する。

1.2 高知空港の概要

高知空港は、南国市物部にあり、1944年8月旧海軍高知航空隊基地として建設された。1954年10月高知～大阪線開設以降、路線は拡張整備され、2010年は4路線1日42～46便が定期的に運航して

いる。

滑走路は長さ2,500m、幅45mで、南東端は土佐湾に臨んでいる。

2. 測定方法

2.1 測定方法

環境庁告示第154号（昭和48年12月27日付け）および環境省告示第114号（平成19年12月17日付け）「航空機騒音に係る環境基準について」に基づいて測定した。

2.2 測定地点

高知空港周辺の、次の3地点で測定を行った（図1）。全ての地点が環境基準の地域の類型Ⅱにあてはめられている。

里組 南国市前浜

田村東部 南国市田村乙

片山 南国市片山字椿屋敷

里組と田村東部は、前報と同じ測定地点である。滑走路の側方で、新評価で対象となるタキシング音が観測される。片山は、滑走路の延長上約1kmの位置にあり、航空機が田畑の広がる上空を飛行する。

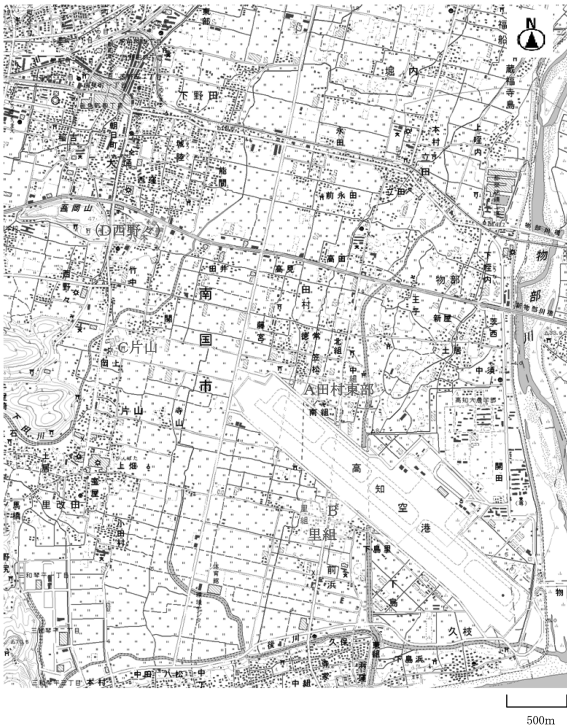


図1 測定地点位置図

（この背景地図データは、国土地理院の電子国土Webシステムから配信されたものである）

2.3 測定期間

表1 地点ごとの測定期間

測定地点	前 期	後 期
里 組	2010年 5 月13日 ～ 5 月19日	2010年11月 6 日 ～ 11月12日
田村東部	2010年 5 月24日 ～ 5 月30日	2010年11月16日 ～ 11月22日
片 山	2010年 6 月 1 日 ～ 6 月 8 日 (6月6日を除く)	2010年11月25日 ～ 12月 1 日

2.4 使用機器

2.4.1 旧機種

環境騒音観測装置NA-33

リオン株式会社製（以下「NA-33」）

普通騒音計NA-11

航空機騒音処理プログラムパックEF-21B

3 地点で前期のみ使用した。

2.4.2 新機種

環境騒音観測装置NA-37

リオン株式会社製（以下「NA-37」）

精密騒音計NA-83

航空機騒音識別装置AN-37R

航空機騒音処理プログラムNX-37B

実音モニタプログラム NX-37WR

航空機騒音データ処理ソフトウェアAS-50PA1

3 地点で前期と後期に使用した。

2.5 測定条件

表2 機種ごとの測定条件

	NA-33	NA-37
サンプリング周期	0.5秒	0.1秒
暗 騒 音	直前10分間のL90	
取り込むデータ	最大騒音レベルが暗騒音より10dB以上高くかつ60dB以上が5秒以上継続する時	
実音録音時間	55dBを超えている間 (普通騒音計NL-22を使用)	前期5秒間、 後期20秒間

3. 測定結果

得られた騒音データから航空機騒音を判別する方法は、次のとおりである。

NA-33では、記録された最大騒音レベルの時刻と運航管制記録の時刻を照合し、航空機騒音であるかどうかを判別した。また、録音記録（普通騒音計NL-22を使用）のある時間帯については、これを参考にした。

NA-37では、AS-50PA1により航空機騒音と自動判定されたデータ（以下「自動データ」）は、最大騒音レベルの時刻、音響式識別データと運航管制記録の照合および録音記録などから航空機騒音であることを確認した。さらに、自動データ以外のデータの中から、同じ方法で航空機騒音を追加して抽出した（以下「手動データ」）。

運航管制記録による離着陸機数と、判別した航空機騒音データの内訳を、地点ごと、騒音計の機種ごとに表3に示す。また、NA-37による航空機の自動識別数を、地点ごとに表4に示す。

表 3 離着陸機数と観測機数

測定地点 測定期間				里組		田村東部		片山	
				前期	後期	前期	後期	前期	後期
運航記録	離着陸機数	離陸	海側へ	86	19	79	19	93	31
			陸側へ	64	145	79	142	57	136
			計	150	164	158	161	150	167
		着陸	海側から	111	162	119	162	109	159
			陸側から	39	1	35	0	38	5
			計	150	163	154	162	147	164
		合計		300	327	312	323	297	331
NA-33	観測機数	メインピーク	離陸	140	/	149	/	32	/
			着陸	103		61		29	
			計	243		210		61	
		メインピーク以外		30		97		21	
		合計		273		307		82	
NA-37	観測機数	メインピーク	離陸	145	156	149	151	32	126
			着陸	120	85	68	19	29	15
			計	265	241	217	170	61	141
		メインピーク以外		44	93	121	87	25	37
		合計		309	334	338	257	86	178

表 4 NA-37による航空機自動識別数

測定地点 測定期間				里組		田村東部		片山	
				前期	後期	前期	後期	前期	後期
NA-37	観測機数	メインピーク	離陸	<u>68</u> 77	<u>123</u> 33	<u>96</u> 53	<u>147</u> 4	<u>32</u> 0	<u>121</u> 4
			着陸	<u>52</u> 68	<u>60</u> 25	<u>35</u> 33	<u>7</u> 12	<u>16</u> 13	<u>3</u> 13
			計	<u>120</u> 145	<u>183</u> 58	<u>131</u> 86	<u>154</u> 16	<u>48</u> 13	<u>124</u> 17
			合計	265	241	217	170	61	141
		メインピーク以外	サブピーク	<u>1</u> 0	<u>2</u> 1	<u>3</u> 5	<u>0</u> 2	<u>0</u> 0	<u>1</u> 0
			タキシング	<u>0</u> 7	<u>1</u> 20	<u>66</u> 22	<u>26</u> 10	<u>0</u> 0	<u>0</u> 0
			ログ外	<u>4</u> 32	<u>43</u> 26	<u>12</u> 13	<u>38</u> 11	<u>23</u> 2	<u>20</u> 16
			計	<u>5</u> 39	<u>46</u> 47	<u>81</u> 40	<u>64</u> 23	<u>23</u> 2	<u>21</u> 16
			合計	44	93	121	87	25	37
		合計		309	334	338	257	86	178

下線の数字はは自動データ数
斜体の数字はは手動データ数

3.1 航空機騒音の数

3.1.1 里組

滑走路側方のほぼ中央付近に位置するため、3地点の中で最も多く離着陸音を観測する。

NA-33とNA-37の観測機数の差が36で、3地点の中で最も大きかった。その内訳は、NA-37はメインピーク*¹の離陸を5、着陸を17多く観測し、メ

インピーク以外*²でもNA-37の方が14多く観測した。

また、NA-37によりタキシング音を前期で7、後期で21観測した。離陸前、着陸後の両方のタキシング音を観測したが、機種はプロペラ機が多かった。

3.1.2 田村東部

観測機数はNA-37の方がメインピークで7、メインピーク以外で24多かった。

また、NA-37によりタキシング音を前期で88、後期で36観測した。海側へ離陸する場合、測定地点が使用する誘導路に近いため、その時のタキシング音をほとんどの割合で観測する。海側から着陸する場合も、着陸後駐機場へ向かうタキシング音を時に観測する。

3.1.3 片山

測定地点が滑走路の延長線上にあり、観測する航空機騒音のほとんどが上空音である。メインピークで、両機種の観測機数の差が3地点の中で最も小さかった。メインピーク以外でNA-37の方が4多く観測した。

* 1 メインピーク

運航管制記録に記載されている航空機が、離着陸時または上空を飛行する時に観測される最大ピークレベルのデータ。

* 2 メインピーク以外

メインピークの前後に観測されるメインピークより小さいレベルのデータ、タキシング音などの地上音、または運航管制記録に記載されていない航空機（ログ外）による騒音。

3.2 NA-37による航空機騒音識別

NA-37には航空機騒音を識別する方法として、音響式識別と電波式識別の2つが備わっている。それらの設定は、表5のとおりである。自動識別率を上げるため、識別結果を元に測定期間中に設定を変更した。

3.2.1 里組

滑走路近傍のため仰角指定をしない、あるいは反射音も含めるようマイナスの仰角指定とすることでメインピークの自動識別が向上した。後期は、領域指定の方位角を滑走路の延びる方向にまで広げたことで、陸側への離陸とログ外の識別率が向

上した。

3.2.2 田村東部

前期の測定開始当初、識別率が0%だったため確認したところ、設置時に識別マイクロホンを180度反対方向に立てていることが分かった。途中修正してから向上した。

この地点も滑走路に近いため仰角指定をしない、あるいはマイナスの設定とした。得られたデータを元に、領域指定の方位角を時計回りにずらしたことで識別率が上がった。

3.2.3 片山

前期の途中、仰角指定を変更したことにより識別率が低下した。この地点はほとんど上空音なので、仰角指定だけで航空機騒音を識別できるが、木が茂った神社の境内で測定しており、鳥の鳴き声まで航空機騒音と識別してしまう。このため領域指定を追加し、除外できる場合が多くなった。

海側から着陸する場合、測定地点が反対側に位置するため、ほとんど着陸音を観測しない。まれに早朝、夜間に観測することがあるが、上空音に対する仰角指定は必須のため、ほぼ水平に侵入するこの着陸を自動識別することは難しい。

3.2.4 電波式識別について

SSRによる電波を受信した数（SSR機数）と、SSR識別により航空機と判定した数を表6に示す。SSR識別により航空機と識別する機能が、3地点とも低下傾向にあった。SSR機数はカウントされていることから、その原因として①飛行場側方では家や木などの障害物の影響を受け、音と電波が同期しない②アンテナケーブルの損傷または感度の低下③使用する信号のモードの違い④プログラム上の問題などが考えられた。この状況を改善するため、2011年リオン(株)によりプログラムおよびアンテナケーブル等の改良が行われた。

表5 NA-37の航空機識別に関する設定

測定地点	里組			田村東部			片山					
	前期		後期	前期		後期	前期				後期	
	設置時	変更		設置時	変更		設置時	変更1	変更2	変更3	設置時	変更
仰角閾値	5°	設定しない	-2°	設定しない	設定しない	-2°	5°	5°	5°	5°	5°	5°
仰角割合	5%		20%			20%	5%	30%	5%	5%	5%	5%
通過領域方位角	0°～120°	0°～120°	315°～135°	100°～220°	130°～270°	130°～270°	設定しない	設定しない	設定しない	350°～110°	350°～110°	350°～140°
通過割合	70%	70%	70%	70%	70%	70%				70%	70%	70%
判定条件	WV	WV	WVR	WV	WV	WVR	WV	WV	WV	WV	WVR	WVR

※ WV
WVR

少なくとも音響式識別が航空機と判定した場合、航空機騒音と自動判定する。
音響式または電波式の少なくともどちらか一方が航空機と判定した場合、航空機騒音と自動判定する。

3.3 WECPNLの比較

NA-33とNA-37で測定した航空機騒音のデータから期間WECPNLを算出し、その値を表7に示す。

里組は、NA-37について手動データを加え修正することで、期間WECPNLが自動データのみの値より前期は2.2、後期で0.3増加し、NA-33による値との差は0.5であった。

田村東部は、NA-37について手動データを加え修正することで、期間WECPNLが自動データのみの値より前期は2.8増加したが、後期では変わらなかった。NA-33による値との差は0.4であった。

片山は、NA-37について手動データを加え修正することで、期間WECPNLが自動データのみの値より前期は2.2減少し、後期で0.7増加した。NA-33による値との差は0.8であった。

3.4 Ldenの算出

NA-37で得られた航空機騒音のデータから期間Ldenを算出し、表8に示す。

里組は、手動データを加え修正することで、期間Ldenが自動データのみの値より前期は1.7、後期で0.4増加し、田村東部は、前期は2.6、後期で

0.2増加した。片山は前期は0.3減少し、後期で0.5増加した。

これらのことから、里組と田村東部は自動データのみの値と手動データを加え修正した値との差が後期で縮小し、片山は前期と後期でほとんど差がなかった。

LdenとWECPNLとの相関は、前報のデータも加えて検討したところ、図2のように高かった。

3.5 WECPNLとLdenの差

3.3と3.4で得られたWECPNLとLdenの値から、両者の差を求め表9に示した。WECPNLとLdenの値は、NA-37により測定し、自動データに手動データを加えて修正した値を用いた。

里組の期間Ldenは、期間WECPNLとの差が前期は13.9、後期で14.9であった。田村東部では、その差が13.9と14.0、片山では、その差が13.5と13.8であった。

WECPNLとLdenの差とWECPNLとの相関は、前報のデータも加えて検討したところ、図3のようにWECPNLが高値になるほどその差が大きくなる傾向があった。

表6 SSR機数とSSR識別

測定地点	里組			田村東部			西野々※	片山	
	2009年		2010年	2009年		2010年	2009年	2010年	
	後期	前期	後期	後期	前期	後期	後期	前期	後期
SSRの電波を受信した数	304	192	366	328	220	262	231	137	123
SSR識別で航空機と判定した数	111	54	16	111	62	11	52	11	1
航空機と判定した数	291	309	334	231	338	257	161	86	178

※片山は2009年に測定を実施していないため、条件の類似した西野々を参考に表示した。

表7 WECPNLの比較

測定地点		里組		田村東部		片山	
測定期間		前期	後期	前期	後期	前期	後期
NA-33	(A)	65.8	67.8	67.8	67.8	59.8	61.5
NA-37	自動データのみ(B)	64.1	66.9	64.6	66.9	61.2	61.5
	自+手動データ(C)	66.3	67.2	67.4	66.9	59.0	62.2
	(C)-(B)	2.2	0.3	2.8	0.0	-2.2	0.7
	差	(C)-(A)	0.5	-0.4	-0.4	-0.8	-0.8

表8 Ldenの算出

測定地点		里組		田村東部		片山	
測定期間		前期	後期	前期	後期	前期	後期
NA-37	自動データのみ(A)	50.7	51.9	50.9	52.7	45.8	47.9
	自+手動データ(B)	52.4	52.3	53.5	52.9	45.5	48.4
	(B)-(A)	1.7	0.4	2.6	0.2	-0.3	0.5

表9 WECPNLとLdenの差

測定地点		里組		田村東部		片山	
測定期間		前期	後期	前期	後期	前期	後期
NA-37	WECPNL(A)	66.3	67.2	67.4	66.9	59.0	62.2
	Lden(B)	52.4	52.3	53.5	52.9	45.5	48.4
	(A)-(B)	13.9	14.9	13.9	14.0	13.5	13.8

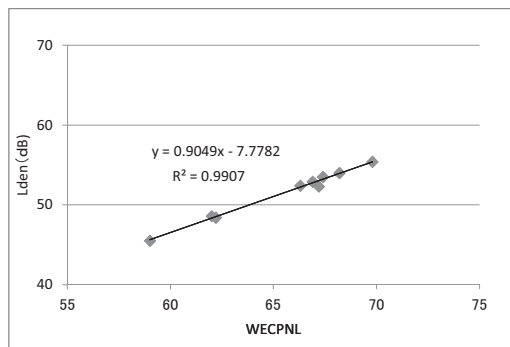


図2 WECPNLとLdenの関係

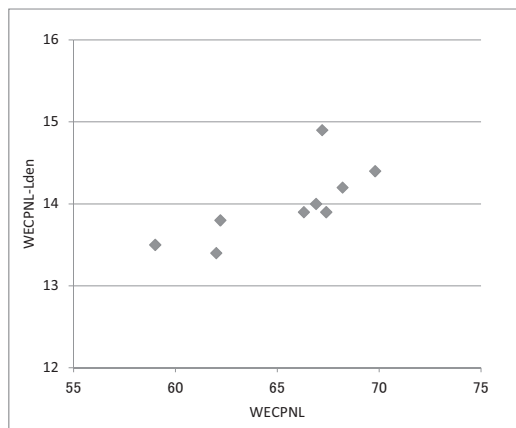


図3 WECPNLとWECPNL-Ldenの関係

4. 考 察

4.1 航空機騒音の数

新機種の方が、旧機種より多く観測した。特に滑走路近傍の2地点で、その差が大きい。音響式識別など新機種独自の識別方法により、航空機騒音を抽出できる可能性が大きいこと、新機種の方がマイクロホンを高く設置していることなどが影響していると思われる。

4.2 航空機騒音の自動識別

地点により適切な設定をすることで、ある程度向上した。しかし、特に滑走路側方の地点で音響式識別の効率を上げるには、個々のデータの詳細な解析と地上音に対応したソフトの有効性の検討が必要と思われる。また、SSRの情報を有効に活用すれば、さらに改善すると考えられる。

4.3 WECPNLの比較

新機種と旧機種の差は、 $-0.8 \sim 0.5$ と小さかった。新機種は、自動データのみ値と手動データを加え修正した値との差が、前期に比べると後期ではほとんどなくなった。自動識別率の向上が、要因となっていると思われる。

4.4 Ldenの算出

4.3の項と同様に、後期では自動データのみ値と手動データを加えて修正した値との差が小さくなった。自動識別率が向上すれば、修正した値との差は自動データのみ確認で許容できる範囲となり、データ整理に要する時間が大きく削減できると考えられる。

4.5 WECPNLとLdenの差

WECPNLとLdenの差は理論上13になる、とされている²⁾。今回測定した結果、その差は13.5（片山）～14.9（里組）であり、前報の13.4（西野々）～14.4（里組）と類似した。

前報のデータも加えて、WECPNLとLdenの差と騒音の平均継続時間との相関をみた（図4）。各地点で、対象期間内に発生した航空機騒音の継続時間を平均し、平均継続時間とした。個々の騒音の継続時間が20秒を超えるデータが占める割合は、里組、田村東部より西野々、片山の方がやや大きかった（図5）。平均継続時間が20秒を超えた場合でも、WECPNLとLdenの差は13以上で、両者に相関はみられなかった。

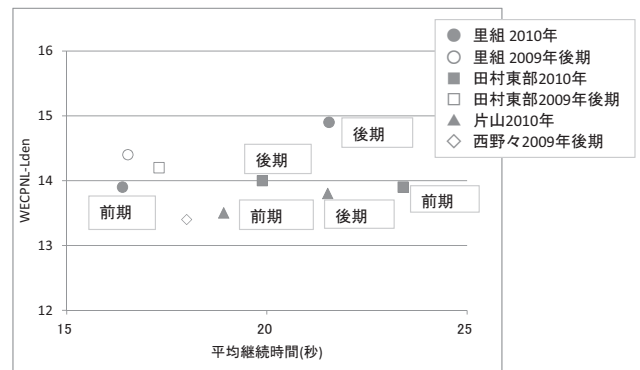


図4 WECPNL-Ldenと平均継続時間

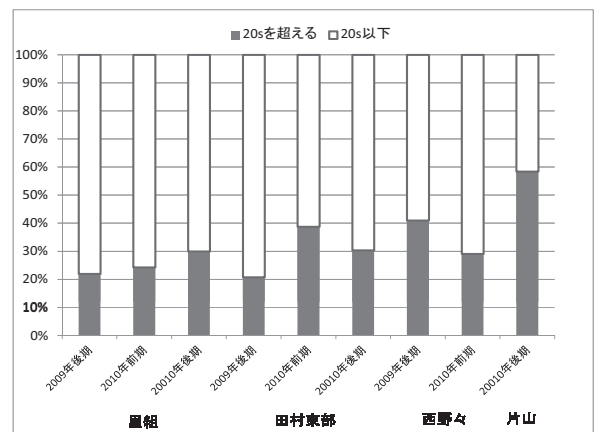


図5 継続時間が20秒を超える割合

4.6 田村東部のタキシング音について

田村東部で観測されたタキシング音の、平均最大騒音レベルと平均継続時間および平均単発騒音暴露レベルを、離着陸別にメインピークのそれぞれ平均値と比較して表10に示す。

タキシング音は、メインピークに比べると平均最大騒音レベルは小さかった。また、タキシング音の方が平均継続時間は長く、平均単発騒音暴露レベルは小さかった。

5. まとめ

2013年4月1日から施行される航空機騒音の新しい環境基準に対応するため、2009年から新機種による測定を開始した。

2010年の測定結果は、WECPNLが旧機種との差が-0.8～0.5と小さく、Ldenが45.5～53.5で新しい環境基準をみたした。WECPNLとLdenの差は13.5～

14.9で前報と類似した結果となり、航空機騒音の平均継続時間との相関はみられなかった。

今後、新機種による航空機騒音の自動識別機能について、継続して有用性を検討することで、新たな地点での測定を円滑に行うための資料となると思われる。また、今回新たに対象となった地上音の測定技術を向上させるよう努めたい。

最後に、運航管制記録を提供頂いた大阪航空局高知空港事務所に感謝いたします。

文献等

- 1) 武市佳子：航空機騒音に関する並行測定の結果について、高知県環境研究センター所報，26，49-60，2009
- 2) 「航空機騒音に係る環境基準の改正について」中央環境審議会騒音振動部会騒音評価手法等専門委員会報告（2007年）

表10 離着陸音とタキシング音の比較（田村東部）

期間	種類	平均最大騒音レベル(dB)		平均継続時間(s)		平均単発騒音暴露レベル(dB)	
		メインピーク	タキシング	メインピーク	タキシング	メインピーク	タキシング
前期	離陸	79.5	70.6	15.8	42.2	87.8	82.7
	着陸	74.5	69.8	18.8	30.0	82.3	79.3
後期	離陸	79.2	69.6	13.7	40.7	87.5	80.6
	着陸	76.4	64.0	24.6	37.9	84.7	75.2

4. 用水路で確認された珪藻の白化現象事例について —不法投棄の住民相談案件から—

西山泰彦

"Diatom remains white material on leaves" at the Niyodo-gawa River branch

Yasuhiko Nishiyama

【要旨】 仁淀川下流域の営農者から、耕作地横の用水路に白いものが大量にあるが農薬の不法投棄ではないかと相談があった。調査を行ったところ白い物質は大量の珪藻遺骸によるものと確認できた。珪藻遺骸を同定したところほとんど全てが*Ulnaria pseudogaillonii*であった。この種は弱汚濁耐性種とされていることから、仁淀川に流入するこの用水路の水質が良好に保たれており増殖に有利な条件が重なった結果ではないかと考えられた。

Key words : *Ulnaria pseudogaillonii*, 珪藻骸, 珪藻遺骸, 仁淀川, 白色

1. はじめに

仁淀川（愛媛県では一般名称面河川）は西日本最高峰の石鎚山に源を発し、高知県中央部を流下し土佐湾に流れ込んでいる幹川流路延長124km、流域面積1560km²、流域人口約10.5万人に及ぶ1級河川である。¹⁾

今回、仁淀川下流部に流入する用水路から多量の白色物質が見つかり、事態を心配した営農者から農薬の不法投棄ではないかと相談があったため、調査をおこない興味深い結論を得たので報告する。



図1 水路中の白色化した落葉

2. 端 緒

吾川郡いの町波川の営農者から「農作業小屋の横の用水路に白い粉が投棄されたようだ。用水路一面が白くなり、底に溜まっていた落ち葉も真っ白だ。誰かが水路に農薬を不法投棄したと思う。出荷した農作物で事故が起きたら大変なことになるので調べてもらえないだろうか。」との相談が福祉保健所を経由してあった。

相談者が現場で採取した白色化した落ち葉10数枚程度の提供があったため、それを基に白色物質の原因を調査することとした。

3. 実体顕微鏡による調査

提供された葉の表面は一面白くなっており、一部は盛り上がっていた。

外観からカビなど菌類の他、粘土、白陶土、雲母などの鉱物由来や消石灰などの土壤改良剤の可能性もあったため、実体顕微鏡を使用し、落ち葉の表面を拡大観察することとした。実体顕微鏡で確認した結果が図2a、2bである。



図 2 a 落ち葉上の白色物質

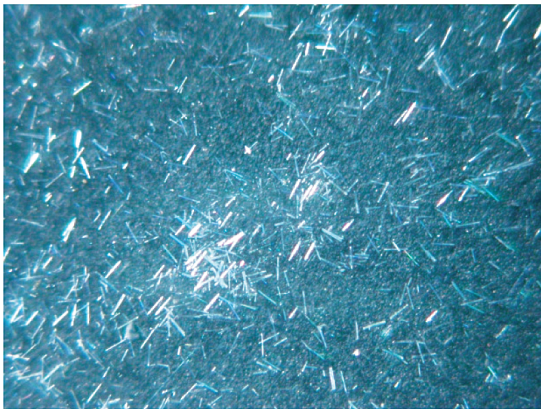


図 2 b 剥離した白色物質

検鏡したところ落ち葉の表面には針状で透明な物質が大量に析出しているように見え、菌類は原因ではなかった。針状物質はほぼ同じ大きさで長さ $300\mu\text{m}$ 程度、幅 $10\mu\text{m}$ 程度であった。

4. 解析方法

4.1 エックス線回折による測定と同定

白色針状物質は、周辺土壌に由来する鉱物か不法投棄に由来する無機化合物ではないかと考えられた。このような場合、組成を推定するためには結晶構造解析が有効である。針状物質についての情報を得るため、乳鉢で試料の一部をすり潰しエックス線回折法を用いて結晶構造を調べることにした。測定にはリガク社製MultiFlex ASC-10型を使用した。測定は、ガラス板に粉体を塗布して測定した。

管球はCu電極を使用し、管電圧40kV、管電流40

mA、分散スリット、散乱スリット $1/2^\circ$ 、受光スリット 0.3mm 、走査範囲 $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ 、走査速度は $2^\circ/\text{min}$ の条件で測定した。

その結果 26° 付近に大きなピークが出現し、白色化合物は二酸化ケイ素（水晶）と推定された。

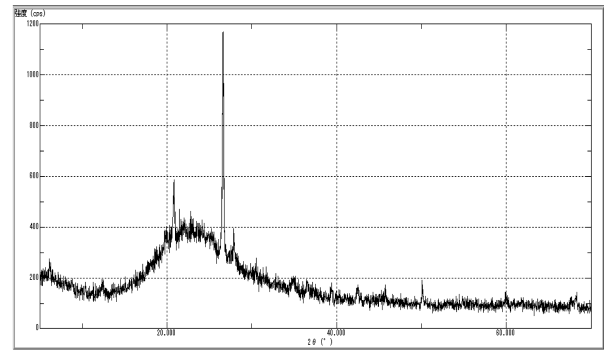


図 3 白色物質のエックス線回折測定結果

二酸化ケイ素は常温で三方晶系を取るが、自然界で同じ大きさを持つ針状結晶の大量析出というのは知られていない。このため測定ミスを疑い、何度か再測定をおこなったが同様の結果を得た。

鉱物の中にはアスベスト（石綿）のように針状になるものもあり、当初針状形態から疑いもあったが、アスベスト繊維としては繊維幅が広すぎると考えられ、エックス線回折の結果でも否定された。また、アスベストの代替品として開発された繊維幅の広いロックウール（岩綿）の可能性もなかった。

4.2 光学顕微鏡による解析

二酸化ケイ素との同定結果が正しいとすると、浮上するのが付着藻類である。藻類の一種、珪藻は、名前のとおり被殻がケイ素から出来ていることが知られており、エックス線同定結果とも矛盾しない。このため、光学顕微鏡を使い、針状物質を詳細に観察してみることにした。

観察には、オリンパス社製BHSUを使用した。その結果、200倍～1000倍で針状物質の両脇に不鮮明ながら梯子状の構造が確認でき、鉱物や針状結晶ではこのような構造は見られないことから、この針状物質は珪藻と断定してよいことが確認できた。

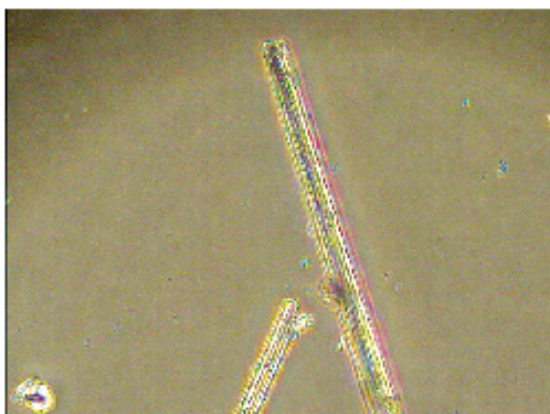


図 4 a 針状物質の光学顕微鏡 (100倍)

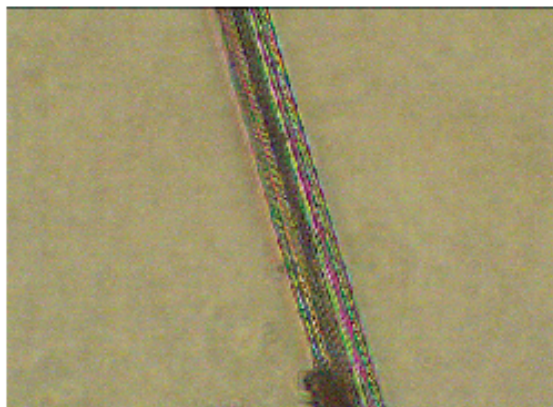


図 4 b 針状物質の光学顕微鏡 (200倍)

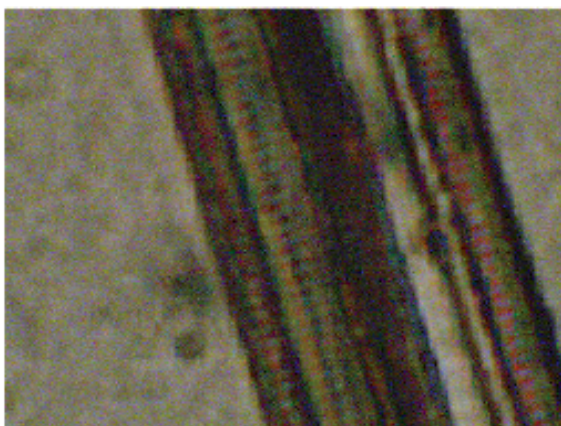


図 4 c 針状物質の光学顕微鏡 (1000倍)

4.3 珪藻の簡易クリーニングと詳細な観察

4.3.1 光学顕微鏡による観察

珪藻はそのままでは、残存した細胞質などの影響で詳細な観察が難しい。このため「パイプユニッシュ法」^{2), 3)} と呼ばれる簡易クリーニング法を用

い、有機物を分解、洗浄し、珪藻被殻だけを取り出すこととした。操作手順を図5に示した。

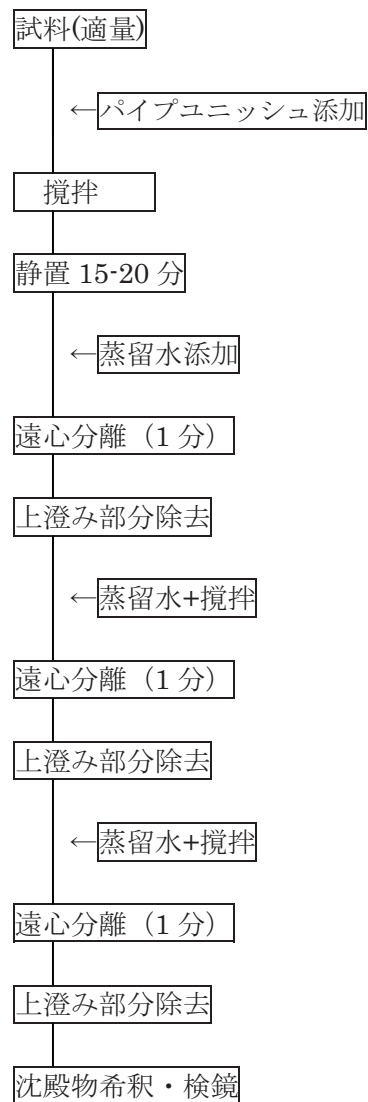


図5 パイプユニッシュ法操作手順の一例

クリーニングして得られた試料の光学顕微鏡写真を図6 a～6 cに示した。クリーニング後、梯子状の構造と思われた部分が詳細に観察できるようになり、珪藻被殻の構造が明瞭に観察できた。観察によりハリケイソウの一種ではないかと考えられた。⁴⁾



図 6 a クリーニング後試料 (100倍)

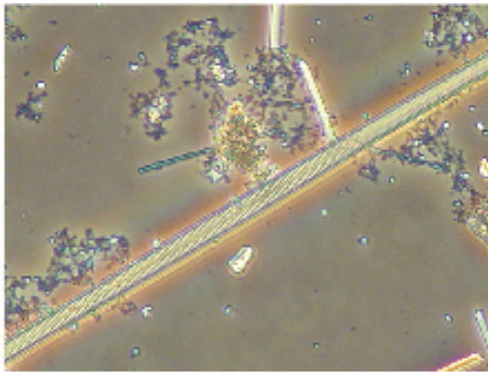


図 6 b クリーニング後試料 (200倍)



図 6 c クリーニング後試料 (400倍)

4.3.2 電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡を使用することができたため、珪藻被殻を観察してみることとした。観察した結果を図 7 a～7 e に示した。観察には日立ハイテクノロジー社製 Miniscope TM-30000 を表面処理なし低真空モードで使用した。

光学顕微鏡では、油浸を使わない場合実用的な倍率は1000倍程度までと考えられるが、今回使用

した電子顕微鏡では2000～10000倍程度は困難なく観察することができた。

電子顕微鏡を用い観察をおこなったところ、光学顕微鏡では梯子状に見えていたものは、小さな穴が連なった構造になっていることが確認できた。珪藻被殻は、微細な構造を持っていることが知られているが⁵⁾、今回大量発生した珪藻 (図 7 a～7 e) についても繊細で美しい被殻を持っていた。

これらの情報を基に同定したところ、以前は *Synedra ungeriana*⁶⁾ と同一視されることも多かったが、現在の分類では *Ulnaria pseudogaillonii* (H. Kobayasi et M. Idei)^{7), 9)} と同定された。

この種は弱汚濁耐性種とされていることから、清水域に出現する傾向のあるものと考えられ^{8), 9)}、仁淀川に流入しているこの用水路の水質はきわめて良好に保たれているのではないかと考えられた。



図 7 a クリーニング前電子顕微鏡写真 (100倍)

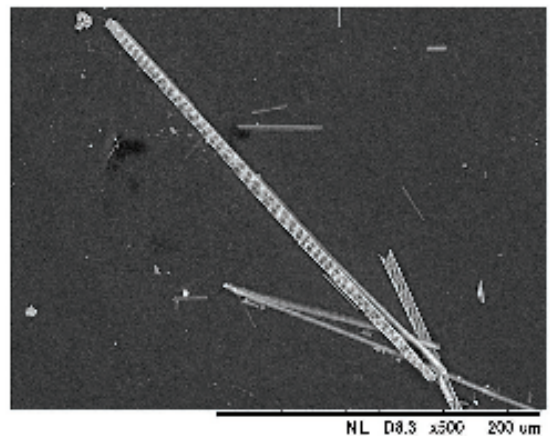


図 7 b クリーニング後 (500倍)

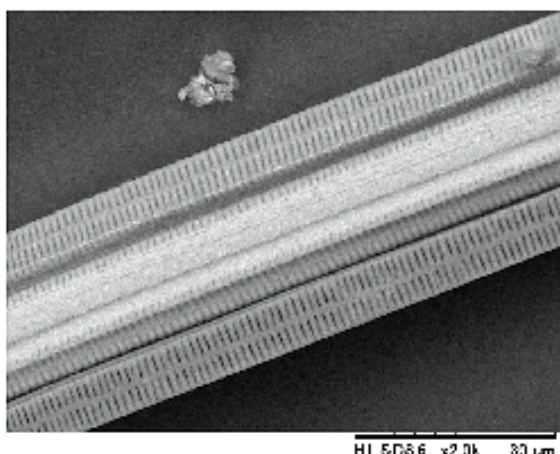


図7c クリーニング後（2000倍）

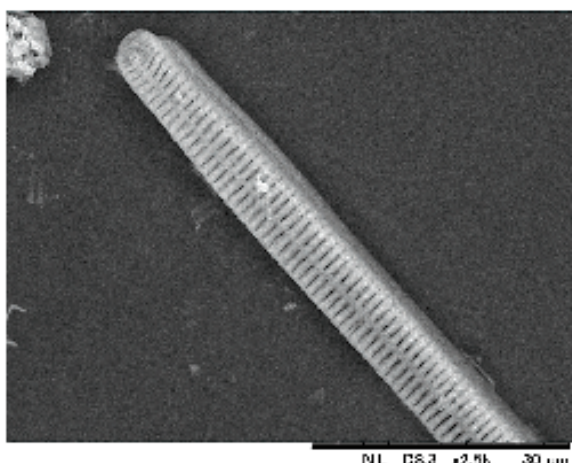


図7d クリーニング後（2500倍）

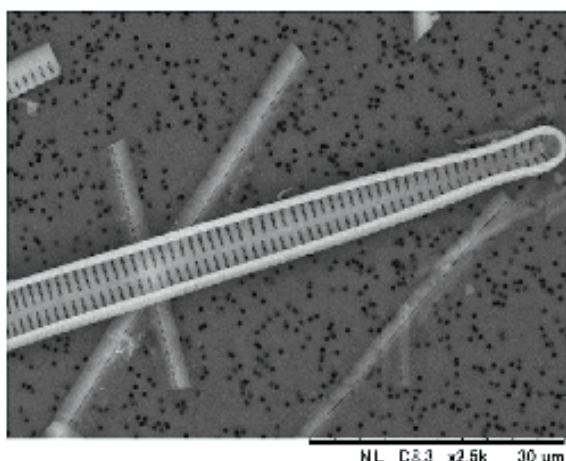


図7e クリーニング後（2500倍）

5. まとめ

今回の相談は、実際に農薬であった場合、不特定多数の住民に対し影響が出る可能性があり、詳細確認が必要となった。相談の趣旨から当センターに整備されているエックス線回折のような物理化学的な解析手法を適用し、その日のうちに原因物質の候補を絞り込めることが出来た。また、光学顕微鏡を用いる手法により原因をほぼ特定することができ、相談者に対し農薬の不法投棄ではなく自然現象で心配はないという情報提供が可能となった。

詳細な調査を続ける過程で珪藻のクリーニング手法も検討し、光学顕微鏡による観察により珪藻の種類についても情報を得ることができた。その結果、仁淀川に流入するこの用水路の水質は良好に保たれていることも判明した。

また、白色化の原因を調査したところ、相談のあった用水路が干上がったことがわかり、乾燥により大量に増殖した珪藻が遺骸になったためと考えられた。^{10), 11)}

高知県は豊かな水資源に恵まれているが、今後も様々な方向から調査研究を進めることにより、水環境の保全に繋がる情報が得られればと考えている。

今回の白色化した落葉は、河川調査などでも見かけることがあるが、生物由来とはなかなか結び付かず今後の参考になった。

近年、県民などから様々な相談が寄せられることが多くなっているが、日ごろから各種解析手法の検討をおこなうことにより、適切な判別ができるように努めたいと考えている。

最後に、珪藻の同定に当たり、滋賀県琵琶湖環境科学センター環境監視部門 一瀬諭参事にご助言とご協力をいただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 国土交通省河川局 仁淀川水系流域及び河川の概況 (2012)
- 2) 南雲保 簡単に安全な珪藻被殻の洗浄法 (短報) Diatom 10, 88 (1995)
- 3) 真山茂樹 珪藻の世界 東京学芸大学生物学教室 (1999~)
- 4) 滋賀の理科教材研究委員会編 やさしい日本の淡水プランクトン 合同出版 (2005)
- 5) 巖佐耕三 珪藻の生物学 東京大学出版会 (1976)
- 6) 小島貞男・須藤隆一・千原光雄編 環境微生物図鑑 (1995) 講談社サイエンティフィク
- 7) 大塚泰介ら 電子図鑑「珪藻」 滋賀県立琵琶湖博物館 (2002~)
- 8) 渡辺仁治編著 淡水珪藻生態図鑑 内田老鶴圃 (2005)
- 9) 小林弘ら 小林弘珪藻図鑑〈第1巻〉内田老鶴圃 (2006)
- 10) 宍道湖・中海の藻類研究会編 宍道湖・中海水系の藻類 高浜印刷 (1996)
- 11) 津田松苗・渡辺仁治 珪藻骸白帯 陸水学雑誌26, 21-28 (1965)

1. 南国大篠測定局における光化学オキシダントの 高濃度測定値の原因検証について

Cause verification of the high concentration measured value of the photochemical-oxidants in Ooshino

光化学オキシダント測定値検証チーム（西 孝仁・富田健介・藤村茂夫）

【要旨】 大篠測定局で光化学オキシダント注意報発令となる高濃度値が測定されたが、測定装置の安定性など不確実な面があったため検証試験を行い測定結果の可否を検討した。その結果、通常に比べ温度影響を受け易い条件があり、吸光セル内に気泡が流入し誤測定となった可能性が高いと推定され、測定値を棄却することが妥当と判断された。

1. 目的

南国市の大篠測定局では2011年4月11日に光化学オキシダント注意報発令となる高濃度の値が測定された。この時の測定環境は測定装置の状態に不安定さが認められたが、周辺局の測定値も90ppbを超える状況等があり測定結果を直ちに棄却することは適当でないと考えられた。このため、測定値の確定作業の一貫として以下の検証試験を行い、当該測定結果の採用可否について最終判断した。

2. 測定装置の概要

大篠測定局の光化学オキシダント測定装置の構成フローと外観を図1～2に示す。また本検証と関係のある主要仕様を次に示す。

- ・測定方式：中性よう化カリウム溶液を用いる吸光光度法（向流吸収管方式）
- ・試料大気流量：3 L/分
- ・吸収液：2 % 中性よう化カリウム溶液
- ・吸収液タンク容量：10L
- ・吸収液流量：3 mL/分
- ・吸光セル：セル長20mm円形セル（容量約2 mL）
- ・自動校正法：吸収液及びスパン調整用フィルターによる自動ゼロ・スパン調整
- ・測定値の送信形態：電話回線による1時間測定値の間欠送信

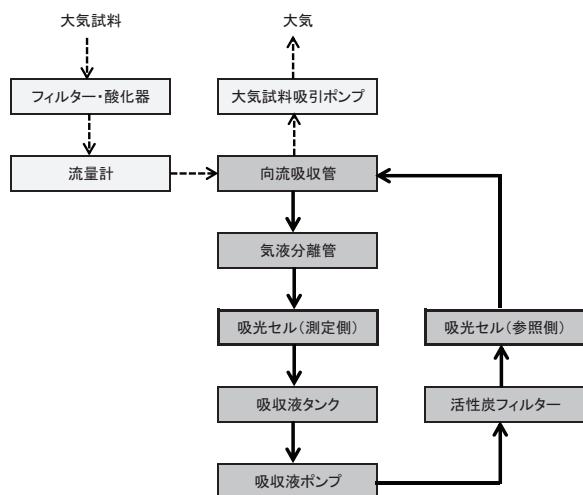


図1 測定装置の概略フロー



図2 測定装置の外観

3. 検証の考え方

4月11日当日の緊急点検では測定装置に動作異常は確認されなかったが、チャート紙には瞬間測定値に特異な動き等が記録されており、装置は通常より不安定な状態にあったと推定された。また、装置内部の点検で吸光セルのライン系統に気泡が存在した形跡もわずかに認められた。

このため、チャート紙が示す装置状態と測定結果の間の因果関係の検証が中心課題であり、また形跡のあった吸光セル系統での気泡の再現確認が手がかりになると考えられた。セル系統の気泡は外部流入と内部発生の可能性があるが、外部流入はラインの点検確認により否定できたため内部発生を中心に検討した。

内部発生の主因子として温度変化が考えられるが、当時の気温は図3のとおり昼夜差が13℃（8℃～21℃）と大きく、約20℃で温度管理する局舎の空調機の作動頻度も多かったと推定された。また装置前パネルが定期点検後（4月4～7日）装着されない状態だったことも事後確認された。このような通常より温度影響を受けやすい状況があり、これが測定結果等にどう影響したかを局舎内で次の条件を再現し検証確認した。

- 保管温度約10℃の吸収液を装置へ装填する。
- 装置前パネルは非装着とする。
- その他条件は空調温度管理（約20℃）など通常測定と同一とする。

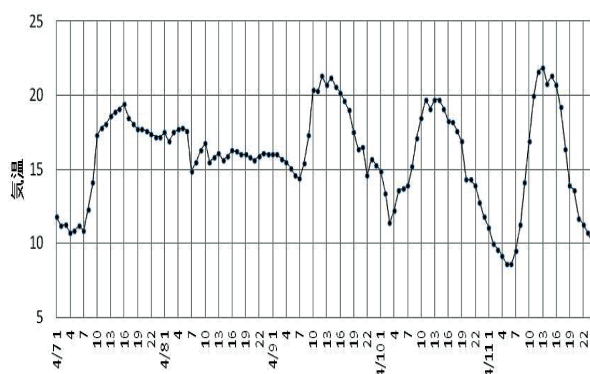


図3 周辺気温データ
(後免測候所：2011.4.7～11)

4. 検証結果

4.1 検証期間中の測定値等の状況

検証は1年定期点検後の2012年3月2～6日に実施した。測定結果の記録チャートを図4に、その中で確認された3種類の特異な現象事例を図5に示した。次に図5の状況を概説する。

- 瞬間測定値の動きが不安定で、検証開始後2日～4日には測定値が0 ppb付近へ急低下し再び元の測定値に復帰する乱高下のケースが多数発生した。
- Aの状況に至る前の現象と推定されるが、瞬間測定値が点状に記録され測定値がランダムにばらつくケースが多数存在した。点状の測定値は測定線図より下方（吸光度の低下）が多いが、上方の場合もあった。
- 毎日0時に行うゼロ校正值は0ppb(3.3)→5 ppb(3.4)→44ppb(3.5)→56ppb(3.6)としだいに上昇した。5日目の3月6日は5時～9時に0 ppb付近を記録した後、9時～10時に100ppbまで急上昇した。なお、ゼロ校正はセルや吸収液の経時的汚れを補正するもので、校正後の測定条件が維持される場合は±125ppb又はスパン値の±40%まで許容されるが、測定条件が変動すると誤差要因となる。

これらの現象で最初に注目されるのはBの点状にランダム化した瞬間測定値であり、この現象からセル光路内に様々な粒径の微気泡が散発的に流入して吸光度が瞬間的かつランダムに変動した状況が推定された。またAの現象は、Bのケースよりさらに気泡量が多い場合と想定され、セル光路内に一定量のまとまった気泡の流入があり、それに応じて吸光度が乱高下する状況が推定された。

Cの現象は、時間経過とともにしだいに集積・大型化した気泡がセル内に存在する状態でゼロ校正が行われた状況が推定された。とくに3月6日のケースはセルに気泡が存在する状態でゼロ校正された後、測定条件が変動した状況が推定された。5時～9時はゼロ校正後も気泡の流入が続いたため吸光度が低下し0 ppb付近の低値を示し、それ以降は気泡がセル光路外へ流出して吸収液と置換されたためプラス誤差を与える測定状態へ移行した状況が推定された。

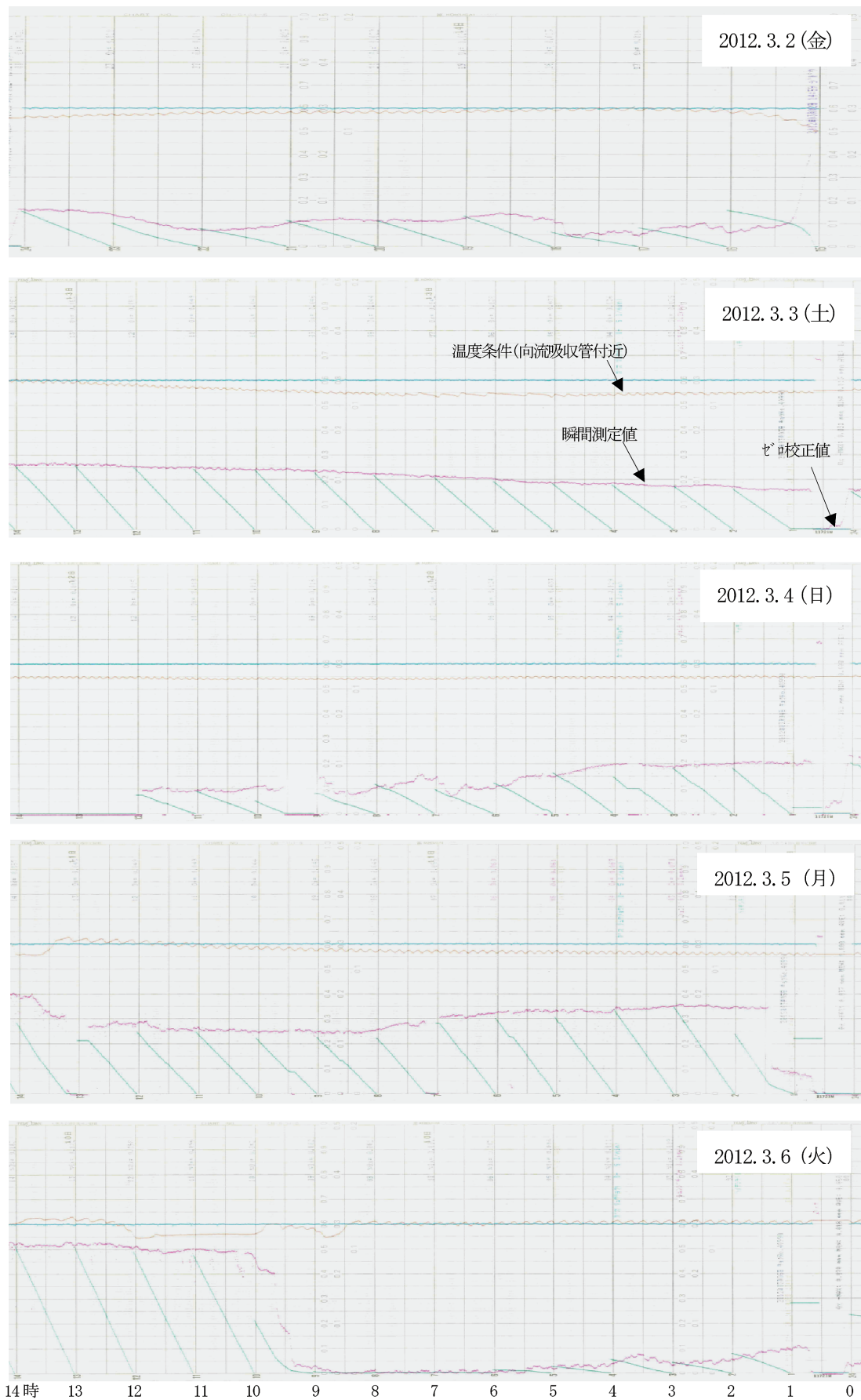
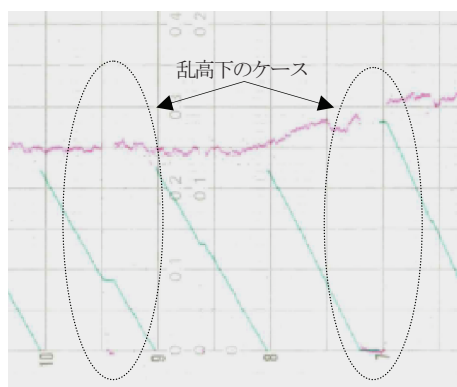
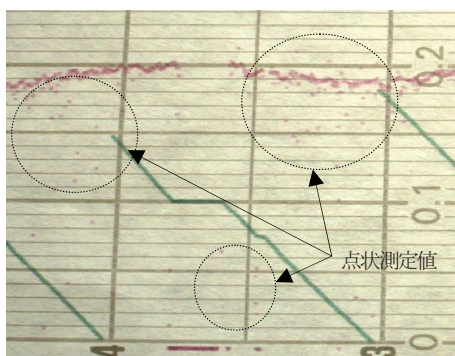


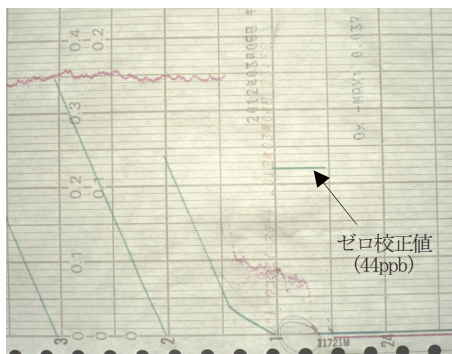
図4 検証試験の記録チャート



A)の事例 2012年3月5日7時~10時



B)の事例 2012年3月4日3時~4時



C)の事例 2012年3月5日0時30分

図5 検証期間中の特異事例

このような気泡発生は、吸収液の温度変化と溶存空気量の変化が要因と考えられた。当検証では、吸収液が暖房空調下のパネル開放された中を少量循環（3 ml/分）するため、ライン中とくに交流吸尿管の流下部分で加温され液温が上昇し、液中の溶存空気が微気泡となった可能性が推定された。向流吸尿管と吸光セルの間には気液分離管があるが、微気泡のため十分に分離されず時間経過とともに様々な粒径状態でセル内に流入した状況が考えられた。この場合の温度変化による気泡発生量は、吸収液10L当たり8 mL程度と見積もられ、吸光セル容量（2 mL）の4倍量の発生可能性が推定された。

4.2 2011年4月との比較

2011年4月は定期点検終了後の4月7日14時から測定開始しており、4月8日からの記録チャートを図6に示した。図6と図4を比較すると次の類似点が認められた。

- ・瞬間測定値の動きが不安定で、とくに測定開始4日目（2011.4.10）には測定値が乱高下するケースがあり、検証試験開始3日目（2012.3.4）の現象と類似した。
- ・測定開始4～5日目（2011.4.10～11）にゼロ校正値が106～51ppbへ急上昇しており、検証試験でも校正値の値は異なるが4～5日目（2012.3.5～6）に44～57ppbへ上昇する類似の動きがあった。
- ・測定開始5日目（2011.4.11）は7時頃まで40～50ppbを記録した後12時にかけて140ppbレベルまで上昇したが、検証試験5日目（2012.3.6）も10時頃から100ppbに急上昇した。

以上の類似点から、2011年4月にも4.1で述べた吸光セル系統内での気泡影響が生じていた可能性が高いと推定された。

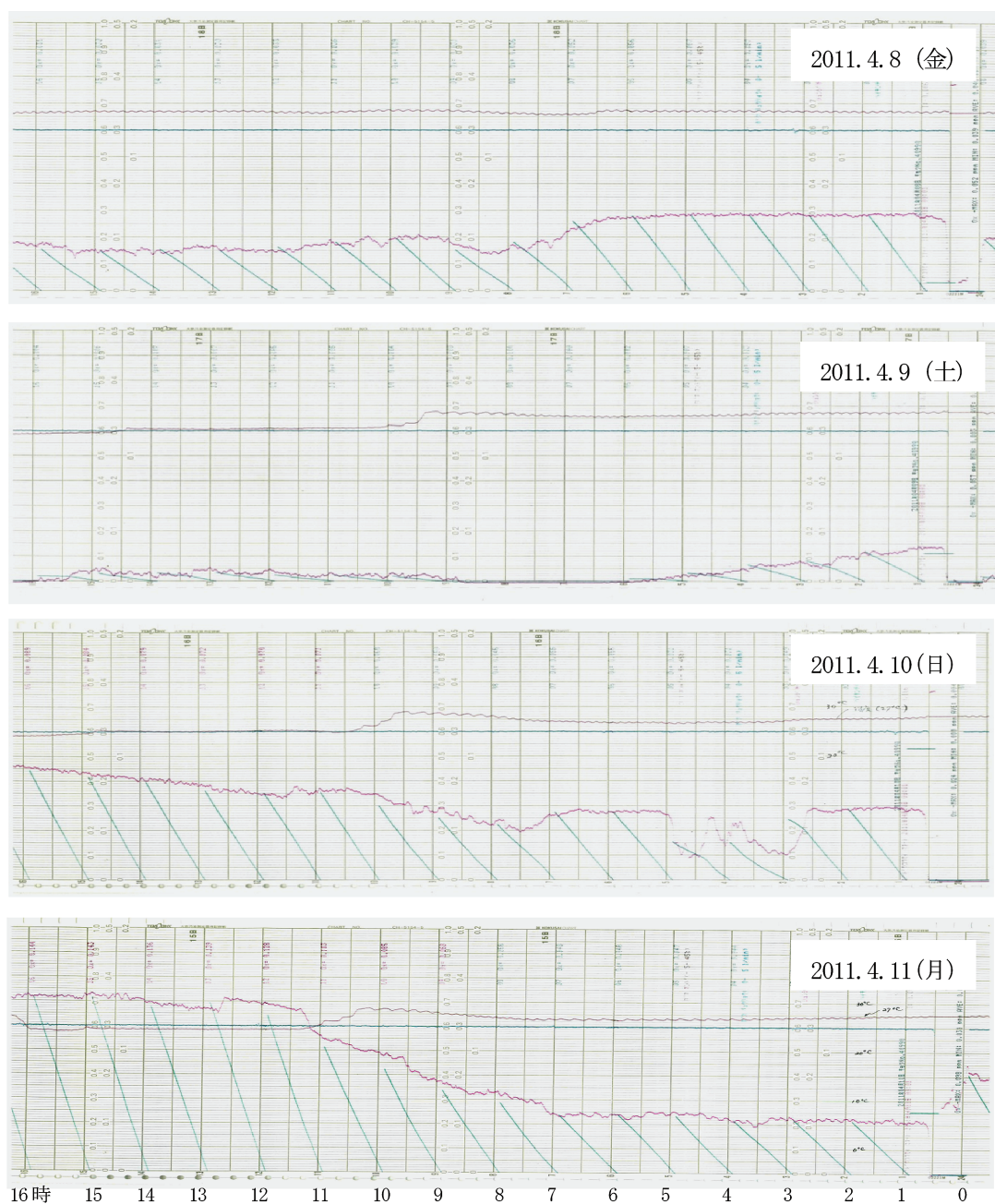


図6 2011年4月11日関連の記録チャート

5. まとめ

今回の検証では、温度変化による気泡影響の再現試験において、2011年4月11日の状況と類似する現象が確認された。また、チャートに記録された測定値の異常な挙動も、局舎内の空調条件と装置前パネル条件が作用した吸収液温度と気泡発生による影響としてほぼ説明可能と考えられた。このため、2011年4月11日の測定値は装置条件がもたらした異常値と考えられ、確定値から除外することが妥当と判断された。

今後の対応として温度管理の重要性が改めて認識されたが、これまでの通常の空調運転条件では異常はなかったことから、前パネルの閉扉を含め規定どおりの使用方法に従えば新たな温度対策はとくに必要ないと考えられた。また、吸収液は冷暗所保存が規定されているが、今回の検証結果を踏まえると装置装填前は局舎の室温レベルにしておくことがより安全と考えられた。

2. 和食川での魚類へい死事案調査結果 ー分析手法の検討を中心としてー

西山泰彦

Mass fish death accident by the agricultural chemical in the Wajiki-gawa River

Yasuhiko Nishiyama

【要旨】 2011（平成23）年11月，安芸郡芸西村を流れる和食川で発生した魚類へい死事案について，分析化学的手法により原因物質と考えられる農薬（トルフェンピラド）を特定できた．この農薬は登録が2002（平成14）年と比較的新しいが魚毒性が高く，公共用水域周辺での使用については注意が必要と考えられる．

分析を試みたところGC/MS法では河川水から確認できたが，へい死魚は比較的小さかったことからコレステロールの妨害が大きく確認が困難だった．

Key words：魚類へい死，農薬，トルフェンピラド，GC/MS，マスフラグメント，経時変化

1. はじめに

県内河川では，毎年魚類へい死事案が報告されており，なんらかの農薬や毒性のある物質が原因ではないかと考えられるものも多い．発生事案については，福祉保健所・主管課を経由して，原因物質が特定できないかといった検査依頼が持ち込まれる．

このような場合，魚毒性物質は不特定・多種類存在するため，速やかな試料採取と分析化学的労力が求められる．

今回，へい死魚数が多かった事案で原因と考えられる物質を特定することができたので報告する．



図1 本川でのへい死状況（安芸土木事務所撮影）

2. 事案の概要

2.1 現場での初動

平成23年11月17日昼頃，安芸郡芸西村を流れる2級河川和食川（流域面積22.77 km²，流路延長6.3km）で大量の小魚が河川一面に浮いているとの報告が村教育委員会・村役場から福祉保健所に入り，所轄する立場から福祉保健所・土木事務所が，河川水の採取とへい死魚の回収をおこなった．へい死魚の状態を図1に示した．

各種証言を総合すると，へい死事故が発生し始めてから試料採取までに2時間弱経過しているのではないかと考えられる．

2.2 へい死魚の状況

回収されたへい死魚の一部を図2-1～2-3に，観察結果を表1-1に示した．また，高知県内水面漁業センターでの光学顕微鏡を使った解剖・魚病検査の結果を表1-2に引用した．へい死魚はほとんどがオイカワ（*Zacco platypus*）であり，一部カワムツ（*Nipponocypris temminckii*）が混じっていた．⁴⁾

現場からは目視で1万匹以上へい死しているとみられるとの報告があり，魚毒性の高い農薬，毒劇物や有害物質など急性毒性が高いものが原因と考えられた．



図2-1 へい死魚の一部（安芸福祉保健所撮影）

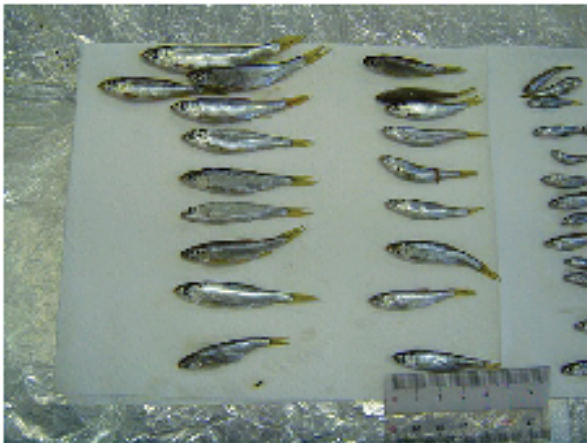


図2-2 へい死魚（比較的大きい個体）

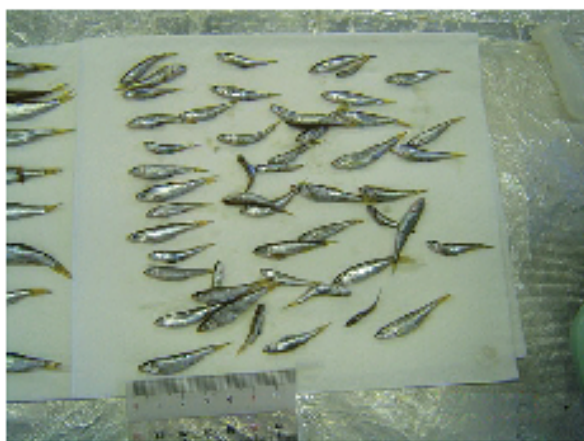


図2-3 へい死魚（比較的小さい個体）

表1-1 へい死魚観察結果（目視）

観察部位	観察ポイント	結果
体表	色	変化なし
	粘液	変化なし
	硬直化	なし
眼球	色	透明・変化なし
出血	エラ	確認できず
	ヒレ	確認できず

表1-2 へい死魚魚病検査等結果⁴⁾

検査部位		結果
出血	内臓	確認されず(200倍)
	エラ	確認されず(200倍)
うっ血	2次鰓弁	血液確認できず(200倍)
	入鰓動脈	血液確認(200倍)
	出鰓動脈	血液確認(200倍)
消化管	へい死時期確認	未消化内容物残存
病原菌	メチレンブルー染色法	確認されず
	TSA 培地	検出されず

2.3 試料採取地点の概況

試料採水地点を図3-1、概況を図3-2に示した。採水は、5地点（流入側溝1地点、本川4地点）でおこない、へい死魚は地点③周辺で回収したものを検査に使用した。なお、河川水からは通常の範囲の溶存酸素濃度が確認された。

図3-2に示したとおり、事案発生当日は、幅6m、長さ52mの溜まり水の部分にしか河川水が残っていなかった。水深は0.1～0.2mであり、滞水量は31.2～62.4m³と算出された。

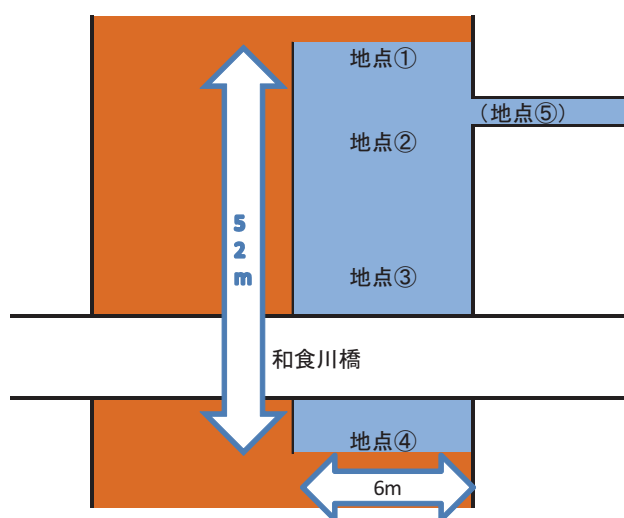


図3-1 採水地点位置関係図



図3-2 へい死地点状況図（安芸土木事務所撮影）

3. 分析手法

原因を特定するため、河川水とへい死魚のエラ周辺から有機成分を抽出し、GC-MSでスクリーニングする方法を用いた。河川水からの抽出手順を図4に、へい死魚からの抽出手順を図5に示した。この抽出法は既報²⁾を参考としたものである。

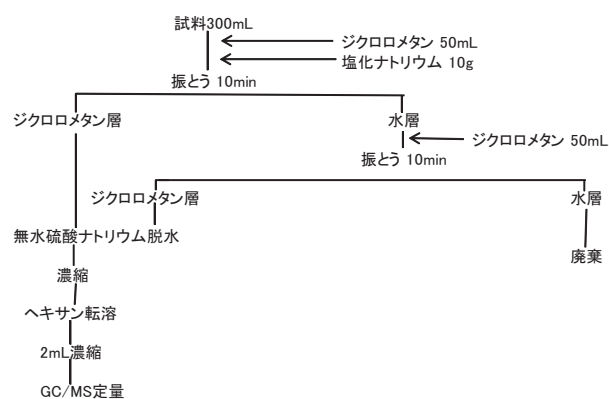


図4 河川水検査手順

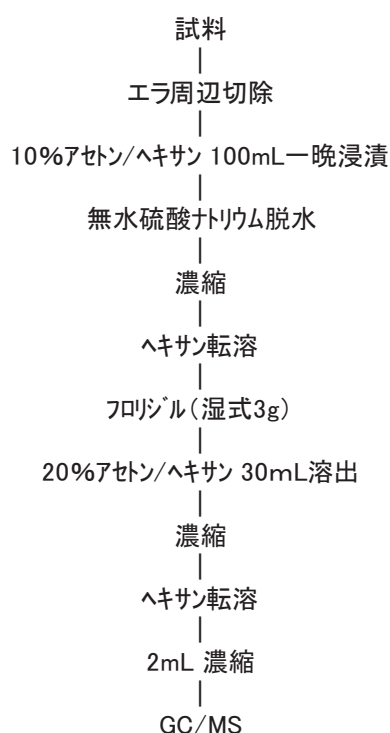


図5 へい死魚検査手順

また、GC-MSは、ガスクロマトグラフ部（Agilent Technologies社製6890N）、質量分析装置部（日本電子社製JMS K-9）、データ処理部（日本電子社製）を使用した。質量数の検索範囲は30から500までとした。

カラムはDB-5MS（Agilent Technologies社製）を使用した。カラム長30m、カラム径0.25mm、被服厚さ0.25 μ mのものを使用し、スプレットレス法を用いた。

昇温条件は、表2の方法を試みた。

表2 GC-MS昇温条件

昇温条件①:農薬一斉分析					
(25°C/min)	(4°C/min)	(25°C/min)	(2°C/min)	(15°C/min)	
50°C(2min)→	125°C→	133°C→	158°C→	184°C→	280°C(2min)
昇温条件②:トルフェンピラド					
(20°C/min)	(15°C/min)				
80°C (1min)→	180°C→	300°C(5min)			

4. 測定結果

4.1 昇温条件①での調査結果

昇温条件①で得られたクロマトグラムを図6に示した。

この条件では殺菌剤系農薬のプロシミドンが検出された(図7)。プロシミドンの魚毒性はA, コイ(*Cyprinus carpio*)に対する LC_{50} (半数致死濃度)は10mg/L(96h)以上と報告されており魚毒性は低い。³⁾

簡易定量をおこなったところ0.1mg/L程度であり主原因と考えられなかった。他のピークも詳細に検討したが、これ以外の農薬等の成分は確認できなかった。

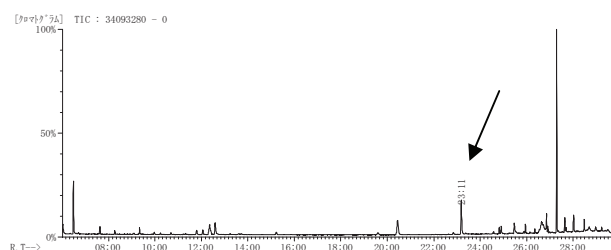


図6 地点④のクロマトグラム

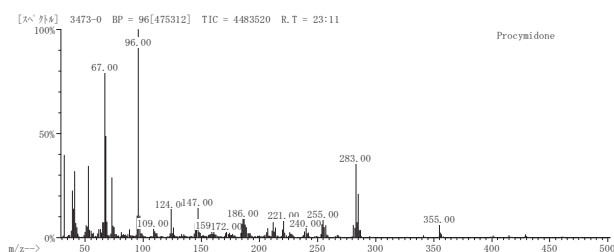


図7 プロシミドン同定結果

4.2 昇温条件②での調査結果

図1に示したとおり河川に生息していた小魚は短時間にほぼ死滅していると考えられ、原因物質はきわめて魚毒性が高いと推定された。

次の候補として魚毒性が高い登録農薬(魚毒性C相当)、あるいは登録失効農薬を中心に探索してみることにした。

芸西村と隣接する安芸市では数年にわたり秋季を中心に魚類へい死事案が散発していたが、平成22年度に殺虫剤系のトルフェンピラド含有農薬と特定された。²⁾この時は昇温条件①で、ナフタレン化合物が主要成分として検出され、乳剤系農薬を中心に探索を進め、原因を特定できた。

今回、図6のクロマトグラムを解析したがナフタレン化合物は検出されず安芸市でのへい死事故とは使用されている薬剤が違うと考えられた。

ただ、農薬は乳剤だけでなく、水和剤(フロアブル)もあり、事案の発生時期や地域が重なり、農薬使用量が増えているとみられることから原因物質の第1候補として検討してみることにした。

まず、トルフェンピラドの標準物質(残留農薬試験用・和光純薬社製)を用い保持時間を求めた。得られたクロマトグラムを図8に示した。このことから、16:05のピークと特定した。

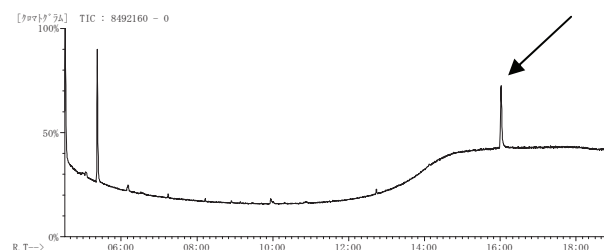


図8 トルフェンピラド標準液クロマトグラム

次に得られたクロマトグラムから16:05のピークのマススペクトルを検討してみることにした。

検討は、本川で最も原因物質が高濃度にあると考えられた地点④とした。得られたクロマトグラムを図9に示した。

16:05のマススペクトルを図10に示したが、質量数383のところに分子イオンではないかと考えられるピークが確認でき、これはトルフェンピラドのモノアイソトピック質量383.1401と一致する。

マススペクトルを検索すると、 β カロテンに最も近いと判定されたが、図10では強度の高い444のピークは確認できない。

このことから、16:05のピークはトルフェンピラドの可能性がないか再確認をおこなった。

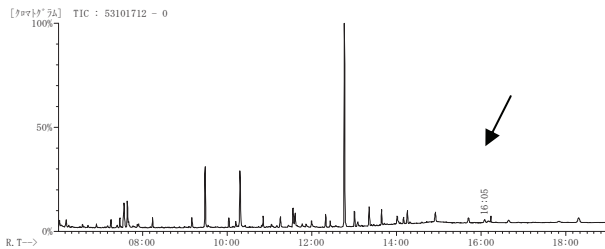


図9 地点④のクロマトグラム

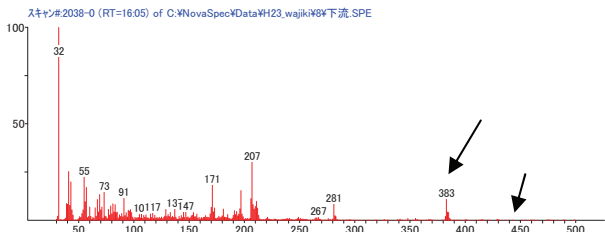


図10 16:05のマススペクトル

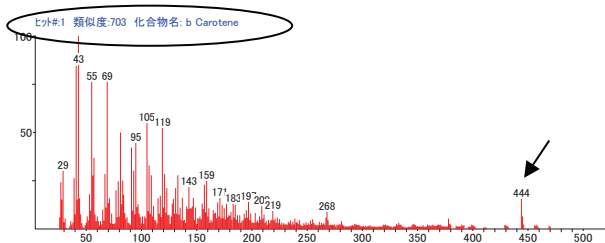


図11 マススペクトル同定結果

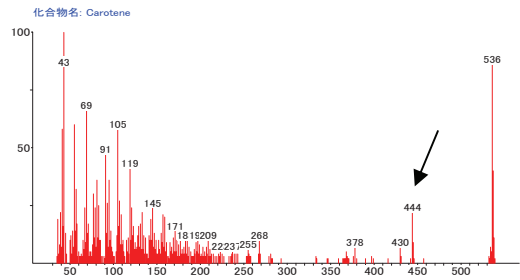


図12 β カロテン標準マススペクトル

4.3 各質量別経時変化モニタリング

4.3.1 地点④の各質量別マスキロマトグラム

データベースに登録されているトルフェンピラド標準マススペクトルを図13に示した。ピーク強度は質量数171, 197, 383, 211, 181の順番であった。

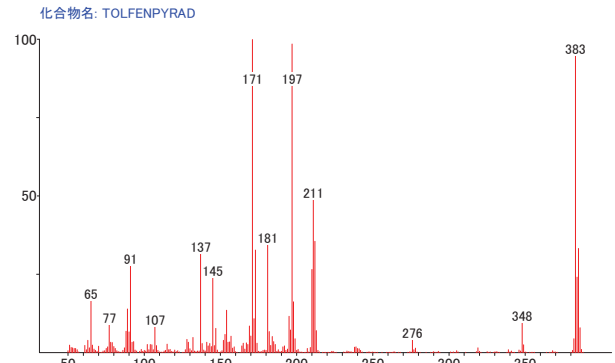


図13 トルフェンピラド標準マススペクトル

このことから各質量数の経時変化をモニタリングすることとした。その結果を図14に示した。ピーク保持時間は完全に一致しておりピークはトルフェンピラドと推定された。このため手作業で16:05付近のマススペクトルを丹念に解析した結果を図15に示した。これを標準マススペクトル（図13）と比較すると一致していると考えることができた。

同定がうまくいかなかった原因について調査したところ、標準物質を使った検討では、低濃度になるとデータベースによる同定が難しくなることが確認された。トルフェンピラドが低濃度になると分子イオンピークは低くなる傾向が認められ（図10）、自動検索では強度比による判定で棄却されたのではないかと考えられる。このため、低濃度のマススペクトルパターンを新たにデータベース登録することによりこの問題は解消されることが考えられる。

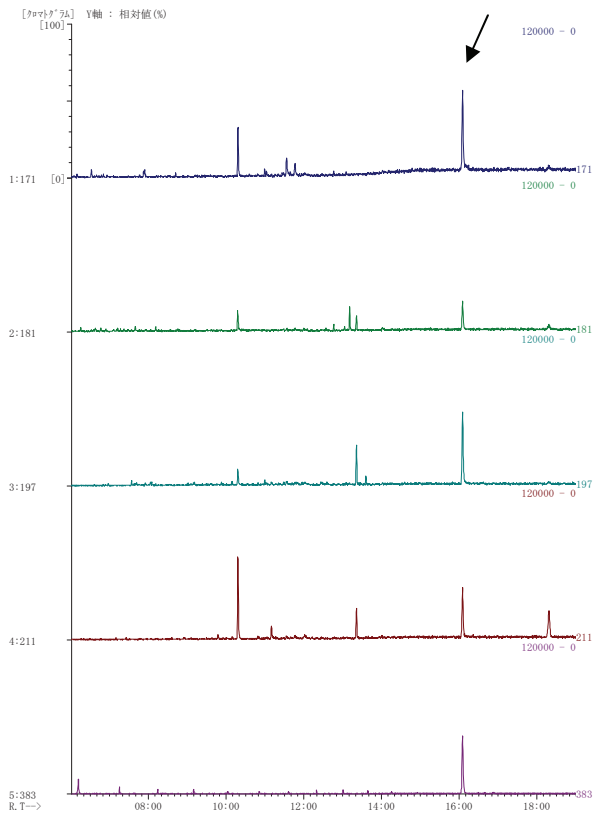


図14 地点④各質量別マスクロマトグラム

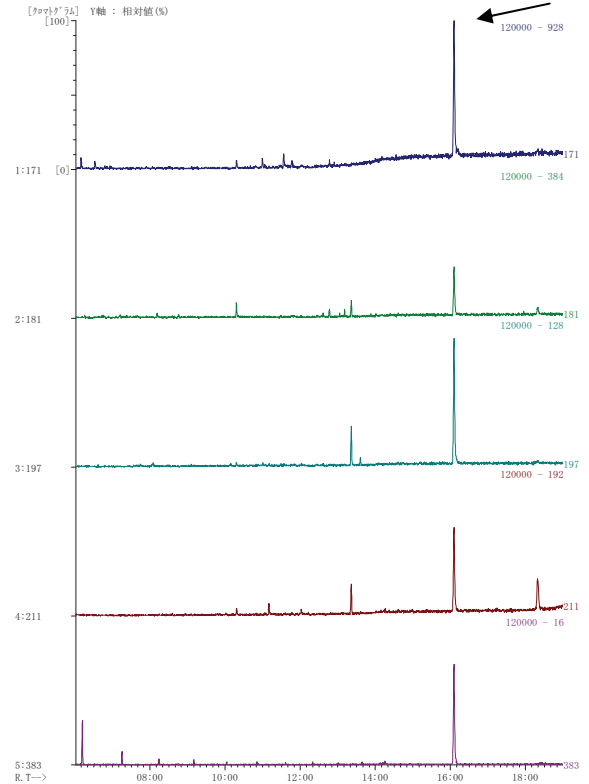


図16 地点⑤各質量別マスクロマトグラム

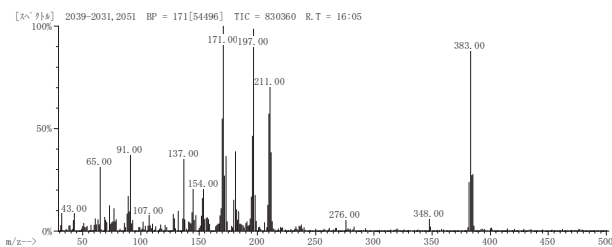


図15 16:05マススペクトル

4.3.2 地点①～③, ⑤の各質量別マスクロマトグラム

地点①～③の各質量数経時変化を図17～19に、地点⑤の経時変化を図16に示した。地点①～③は縦軸をイオン強度100000, より濃度の高い地点④, ⑤はイオン強度120000で規格化した。

ピーク高さから側溝である地点⑤の濃度が最も高く、本川では、最下流の地点④が最も濃度が高いことが確認できた。また、地点②, ③でもピークは確認できた。最上流地点①でも微小なピークが確認でき微量なトルフェンピラドが拡散していると考えられた。

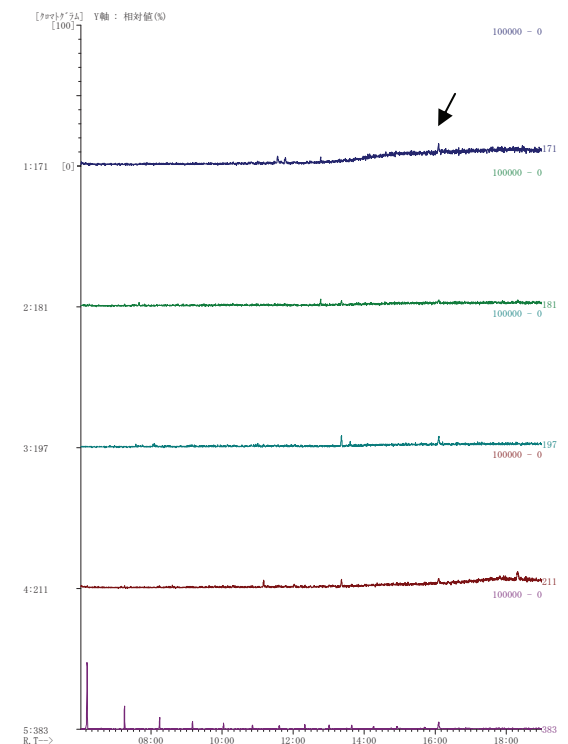


図17 地点①各質量別マスクロマトグラム

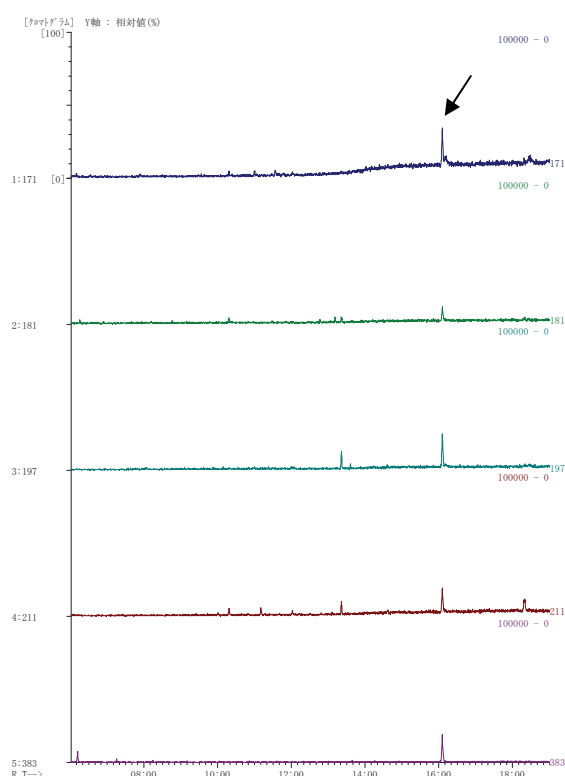


図18 地点②各質量別マスクロマトグラム

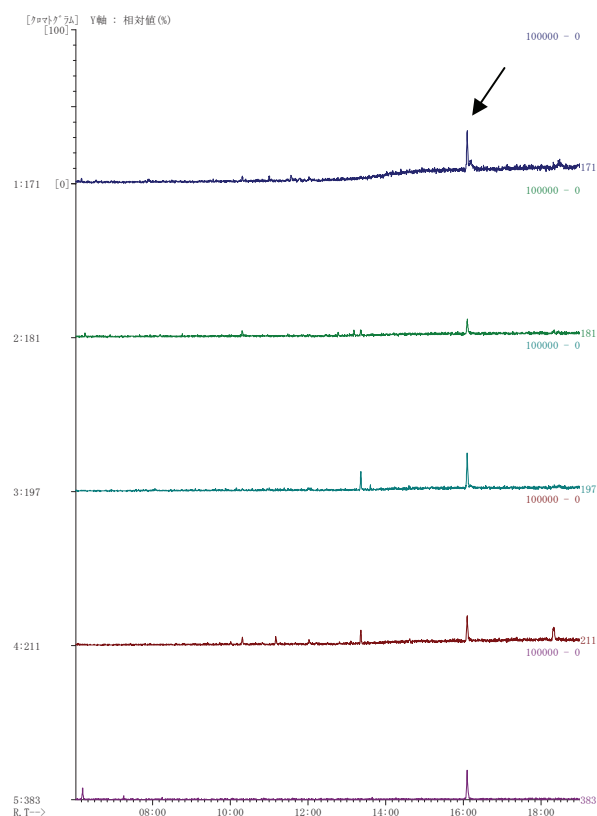


図19 地点③各質量別マスクロマトグラム

4.4 定量操作

4.4.1 河川水の分析

TICを用い定量操作をおこなった。定量結果を表3に示した。この結果から側溝地点⑤からトルフェンピラドが流入、流下し、経時変化により下流方向に希釈・拡散していたと推定できる。

なお、定量結果は採水時点での濃度であり、回収率や採取時間、混合拡散効果などを考慮すると実際の濃度はもう少し高かったと考えるのが自然である。

河川中濃度はコイに対する LC_{50} （半数致死濃度）と同程度であり、この農薬が主原因と考えても問題ないのではないかと考えられる。

表3 トルフェンピラド地点別定量結果

採水地点	へい死	(μ g/L)	LC_{50}
⑤ (側溝)	対象外	3.14	2.90 (コイ(96h))
① (本川上流)	×	<0.01	
② (本川)	○	0.55	
③ (本川)	○	0.55	
④ (本川下流)	○	1.66	

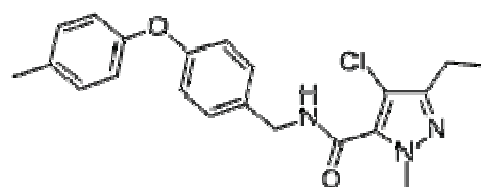


図20 トルフェンピラド構造式

4.4.2 へい死魚の分析

へい死魚のエラ抽出物から得られたクロマトグラムを図21に、16:05のマスペクトルを図22に示した。また、コレステロール標準マスペクトルを図23に示した。

このピークでは、コレステロールが主成分と判定され、トルフェンピラド単独でのピーク確認は難しく、実用的な定量には脂肪除去手法の再検討を含む新たな方法が必要と考えられた。

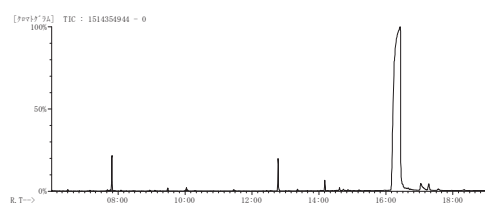


図21 エラ抽出物のクロマトグラム

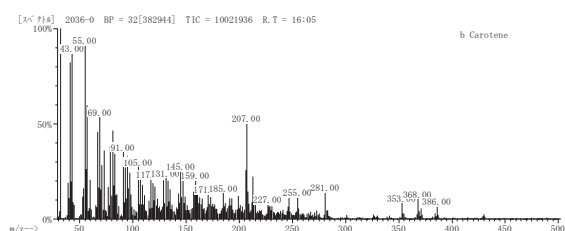


図22 16:05ピークのマススペクトルと同定結果

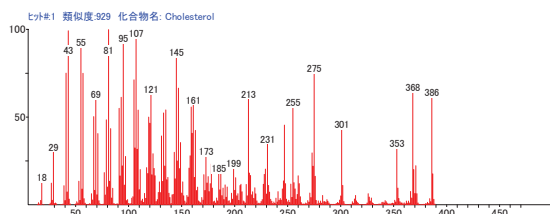


図23 コレステロール標準マススペクトル

5. まとめ

平成23年度に和食川で多量の小魚がへい死した原因を巡りGC/MS法により原因物質を特定することができた。原因はトルフェンピラド含有農薬と推定され、側溝から本川の溜まり水に流入したと考えられる。河川からナフタレン化合物がほとんど確認されなかったため、乳剤ではなく水和剤と推定されている。

へい死魚からは、検体が比較的小さかったためコレステロールの妨害が大きかった。今後同様な事案に対処するためには、脂肪除去や別の機器を使った手法についても検討しておく必要が感じられた。

トルフェンピラドを主成分とする農薬の登録は比較的最近だが、へい死事案で検出が続いていることから一部の現場営農者には魚毒性の高さが十

分認識されていないと考えられる。今回、溜まり水に流入していることから試算を試みたところ原液1.2～2 mL程度の流入で多数のへい死魚が発生すると算定される。今回のように自流が少ない場合、河川水による希釈効果がほとんど期待できず、使用後の空き容器を水洗し、廃液を側溝に流しただけで同様事案が発生しかねないと考えられる。

この農薬は、農作物に対して有効であり、一方で農薬取締法や毒物及び劇物取締法の劇物の対象となっている。県内での使用量も引き続き増えていることから²⁾ 使用者に対し、魚毒性の高さを再認識してもらうとともに、使用後の原液や廃液は適切に再利用し、誤って公共用水域に流出させないことや使用後の容器を適正に廃棄してもらうよう、⁶⁾ 一層周知徹底することが今後とも必要ではないかと考えられた。

最後に、へい死魚類の解剖・病理検査所見に関し高知県内水面漁業センターの皆様から有用なご教示とご協力をいただき深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 国土交通省水質連絡会編 水質事故対策技術 (2001年版) 技報堂出版 (2001)
- 2) 十川紘一ら 安芸市内の河川におけるへい死魚調査事例 (2010年度) 高知県環境研究センター所報 (2010)
- 3) (社)日本植物防疫協会編 農薬ハンドブック 2005年版 (改定新版) (社)日本植物防疫協会 (2005)
- 4) 高知県内水面漁業センター 和食川における魚のへい死について (2011)
- 5) 厚生労働省 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 (H17) (2005)
- 6) (社)緑の安全推進協会・農薬工業会 パンフレット「農薬を使ったあとは…きちんと後片付けをしよう！」(2004)

V 所 報 投 稿 規 定

V 高知県環境研究センター所報投稿規定

1. 所報の内容

(1) 環境研究センターの概要（当該年度）

- 1) 沿革 2) 施設の概要
3) 組織及び主な業務 4) 職員の一覧
5) 人事異動 6) 予算 7) 主要備品

(2) 業務概要（前年度）

- 1) 前年度決算 2) 学会・会議及び研修
3) 研究発表（要旨） 4) 環境教育・学習
及び研修等 5) 各担当の業務概要

2. 投稿規定

(1) 投稿者の資格

投稿者は原則として当所職員あるいは当所職員との共同研究者及び編集委員会が認めた場合には、会員以外からの寄稿を受け付ける場合がある。

(2) 原稿の種類

原稿は研究論文、資料及び投稿文等とする。研究論文は独創性に富み、新知見に基づく内容の論文とする。資料は実験、調査研究の結果及び研究過程でまとめた成果等記録すべき内容の論文。投稿文は環境研究センター内外を問わず投稿が出来るが、その内容は研究職員の示唆に富み資質向上に寄与するものとする。

(3) 原稿の執筆

原稿の執筆はワードプロセッサを用い、A4用紙を用い1頁43行とし、1行は22文字とする。詳細は、原稿執筆要領に従う。

(4) 原稿の提出と編集

原稿は所属担当チーフを経て編集委員会に提出する。編集委員会で編集された原稿は所長がこれを校閲する。

(5) 校正

原稿は3校までをもって校了とする。初校は著者が行い、再校以降は編集委員会が行う。

(6) 編集委員会

所報編集委員会は、各担当より一名参加するものとし、編集委員長は次長をもって充てる。所長はアドバイザーとして編集委員会に適宜参加する。編集委員会では、提出された原稿の査読を行い、内容に問題のある場合は、著者に修正を求める場合がある。

(7) 原稿

原稿は6月末までに編集委員会に提出するものとする。

(8) その他の事項

その他必要な事項は編集委員会で協議する。

原 稿 執 筆 要 領

1. 文体

原稿は原則として当用漢字、現代かなづかいとする。

2. 表題、著者名

研究論文、資料共に表題及び著者名をつける。

3. 本文

- (1) 研究論文については、要旨、キーワード、はじめに、実験、調査（材料と方法）、結果、考察、おわりに（謝辞）、文献の順序とし、表題及び要旨には英文訳をつける。謝辞については節をたてず、一行あけて書く。

- (2) 資料については「要旨」、「はじめに」の文章は省略して書き始め、「実験、結果、考察」

についてもそれらの文字に下線を引いた上、
改行しないでそれぞれの内容を書く。

(3) 番号の付け方は原則として下記のようにする。

- 1.
- 2.
- 3.
- 3.1
- 3.2
- 3.3
- 3.3.1
- 3.3.2
- 3.3.3

(4) 句読点 (.,), (.), (「」) には一区画をあ
たえる。ただし、これらの記号が行の頭に出
る場合は、前の行の右欄外に書く。

(5) 英、数字は一区画 2 文字とし、数字は原則
としてアラビア数字を用いる。

(6) 書体はそれぞれ文字の下に次の記号を入れ
る。

ゴシック体	~~~~~
イタリック体	_____
小キャピタル	=====
大キャピタル	マルで囲む

(7) 使用する単位は S I 単位系にしたがって表
記することを原則とする。ただし容量単位は、
リットル (L), 立方メートル (m³) を用い

ることを原則とする。

(8) 生物名は和名の場合カタカナを用い、学名
はイタリック体とする。

4. 表と図

(1) 表と図は本文とは別に A 4 の大きさの用紙
に書き、表では表の上部に、図では図の下部
に番号と表題を表示する。注釈は表では下部
に、図の場合は別紙に記載する。

(2) 表や図の本文中への挿入位置は原稿用紙の
右欄外に←表 1 のように赤字で明示する。

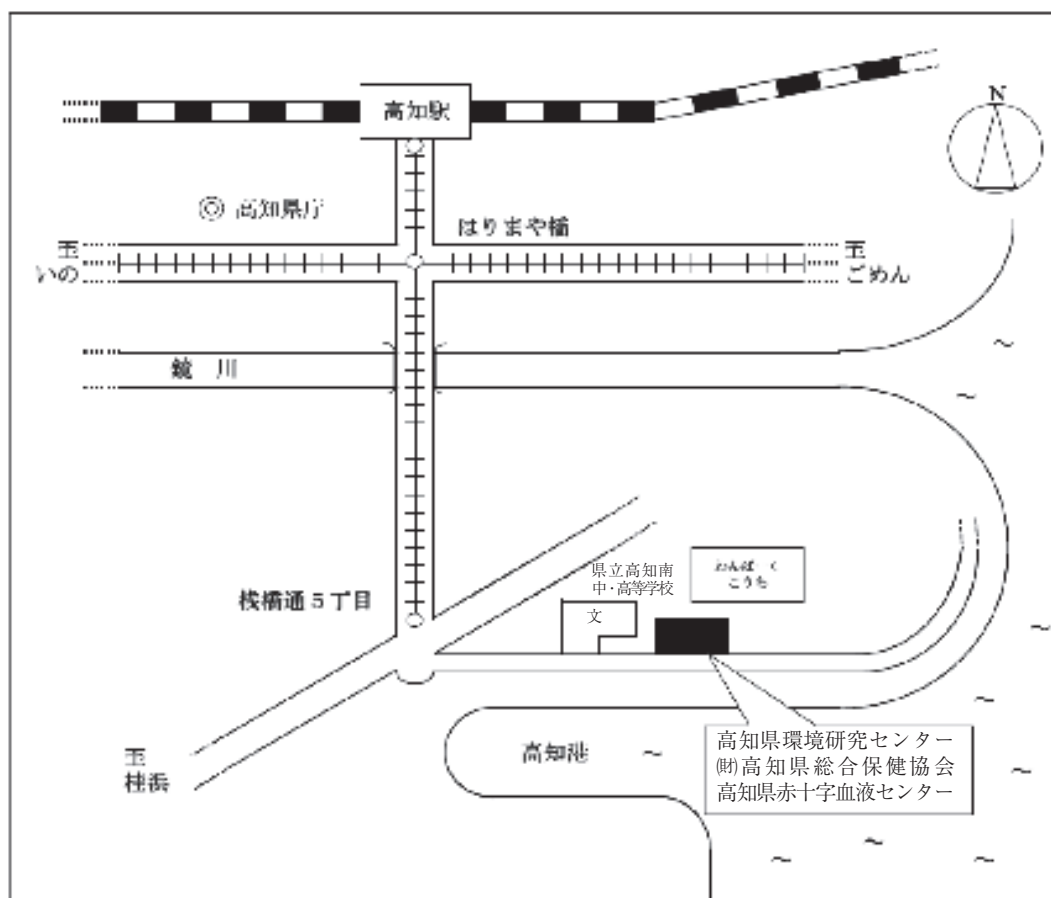
5. 文献

(1) 文献は本文の引用箇所の右肩に 1), 2),
3), 4 - 6) のように通し番号で示す。記
載方法は一文献ごとに行を改める。

(2) 雑誌の引用は、著者名：雑誌名、巻 (号),
頁、発行年 (西暦) の順に記載する。

(3) 共著の場合は、3 名以内は全員を記載し、
4 名以上の場合は第 1 著者のみを記載し、そ
の後に「ら」と記す。

(4) 文献の略名は邦文誌は日本自然科学学術雑
誌総覧、欧文誌は Chemical Abstracts に従っ
て記載する。



高知県環境研究センター所報

第二十八号

平成23年度

編集発行：高知県環境研究センター

〒780-8010 高知市棧橋通 6 丁目 7 番43号

電話 088-833-6688 (代)

FAX 088-833-8311

E-mail 030802@ken.pref.kochi.lg.jp

ホームページ <http://www.pref.kochi.lg.jp/soshiki/030802/>

印刷所：西 富 膳 写 堂

〒780-8037 高知市城山町36

電話 088-831-6820 (代)

ANNUAL REPORT
OF
KOCHI PREFECTURAL ENVIRONMENTAL
RESEARCH CENTER
No.28, 2011



古紙配合率100%再生紙を使用しています
白色度は70%です