

ISSN 1341-0393

CODEN:EKHSE5

愛媛県環境保全センター所報

第 18 号

平成10年3月

Report of Ehime Prefectural Research
Center for Environmental Protection

No. 18 Mar. 1998



愛媛県環境保全センター

愛媛県環境保全センター所報

第 18 号

平成10年3月発行

編集発行所 愛媛県環境保全センター
松山市三番町8丁目234番地(〒790-0003)
電話 松山(089) 921 - 3900
FAX 松山(089) 934 - 6466

印刷所 岡田印刷株式会社
松山市湊町7丁目1番地8
電話 松山(089) 941 - 9111

愛媛県環境保全センター所報

目 次

調査研究報告

報 文

鹿野川湖の水質（第4報）—富栄養化の現況— 西原伸江・武士末純夫・水口定臣・難波江芳子	1
--	---

ヘッドスペースGC/MSによる揮発性有機化合物の定量 和田修二・菊田正則・松浦榮美	11
--	----

ノ ー ト

愛媛県地先海域底質中の重金属について 高松公子・進藤三幸	22
---------------------------------	----

環境放射線等調査結果に関するリレーショナルデータベースの構築 二宮 久・安井正良・山本英夫・余田幸作・二宮千秋・安部暢哉	27
---	----

自然放射線の線量率分布について（第2報） 二宮千秋・安井正良・山本英夫・余田幸作・二宮 久・安部暢哉	34
---	----

愛媛県における全ベータ放射能調査について 安部暢哉	40
------------------------------	----

油流出事故時における油膜の簡易採取・迅速定性分析について 大塚和弘	43
--------------------------------------	----

資 料

環境影響化学物質情報提供事業の実施状況 平野和恵	47
-----------------------------	----

景観と風景について（第2報）—伊予十二景選定の経緯— 服藤 峻	50
------------------------------------	----

ゴルフ場使用農薬の検出状況について（平成6～9年度水質調査結果） 菊田正則・津野田隆敏・和田修二・松浦榮美	55
--	----

環境大気中のメタン濃度について 大河良樹	59
-------------------------	----

東予地域における浮遊粒子状物質濃度の現状について 矢野曜子	63
----------------------------------	----

着色排水の測定方法について 渡邊淳也	66
-----------------------	----

新居浜市東川にみる生活系排水汚濁の現状と課題について 山内正信	69
------------------------------------	----

報 告

平成9年度放射線監視に係る海外調査に参加して 山本英夫	72
--------------------------------	----

抄 録

瀬戸内海の水質及び底質について 武士末純夫	78
--------------------------	----

松山空港周辺における航空機騒音レベル 松浦榮美・和田修二	79
愛媛県におけるゴルフ場農薬調査 松浦榮美・菊田正則・津野田隆敏・和田修二	80
愛媛県における放射能調査 安部暢哉・安井正良・山本英夫・余田幸作・二宮 久・二宮千秋	81

環境保全センターの概要

- 1 概況
- 2 沿革
- 3 庁舎の概要
- 4 組織, 業務等
- 5 職員
- 6 予算
- 7 重要物品等
- 8 各係・科の業務内容
- 9 研修, 会議, 技術指導等
- 10 海外出張

鹿野川湖の水質 (第4報) —富栄養化の現況—

西原伸江・武士末純夫・水口定臣・難波江芳子

Study on the Water Quality of Lake Kanogawa in Ehime Prefecture (IV)

—The Present State of Eutrophication—

Nobue NISHIHARA, Sumio BUSHISUE, Sadaomi MINAKUCHI and Yoshiko NABAE

The characteristics of water quality and the present state of eutrophication of Lake Kanogawa were cleared, through the investigations carried out from 1996 to 1997. The following results were obtained :

- 1) Concentration of total nitrogen was considerably excessive for phytoplankton growth through the year round. Concentration of total phosphorus showed such seasonal variation that higher in spring and summer, lower in winter. Concentration of chlorophyll-a increased from spring to autumn, especially at surface layer.
- 2) It was found that COD increase at surface layer was caused by phytoplankton growth.
- 3) The N/P ratio of the production layer for a period of phytoplankton growth suggested that this growth in Lake Kanogawa depended primarily on phosphorus as limiting factor.
- 4) It was concluded that Lake Kanogawa was still in eutrophic state according to the definition of Modified Carlson's Trophic State Index.

1 はじめに

鹿野川湖は、愛媛県の西南部、肱川中流に位置する鹿野川ダム(堤高61.0m, 堤頂長167.9m, 堤体積161,000m³)の建設によってできた有効貯水量2,980万m³, 集水面積455.6km²のダム湖である。洪水調節と発電を目的としており, 集水域の主な汚濁源は生活排水と畜産排水である¹⁾。

鹿野川湖の環境基準は湖沼B類型に指定されており, CODはその基準を達成している²⁾が, 多くの調査報告^{2)~6)}において富栄養湖であるとみなされている。

筆者らは, 1995年, 成層化し温度躍層が存在する時期から循環期へ移行する時期の栄養塩類について過去のデータと比較しつつ, 速報⁷⁾した。その結果も鹿野川湖が依然として富栄養状態であったので, さらに, 1996年から1997年の2年間にわたり, 栄養塩類等詳細調査を継続して実施した。

今回, その調査結果等をもとに, 水質特性と富栄養化の現況について解析評価したので報告する。

2 調査方法等

1996年1月から1997年12月までの間、毎月1回、図1に示すとおり鹿野川湖のダム堰堤付近(定点A)及びダム湖中央付近(定点B)の2地点において、0.5、5、10、20m(水深が20m以内のときは15m)の4層で採水し調査した。調査項目及び分析方法を表1に示す。

鹿野川湖に流入する河川については、毎年度4回(5,7,11,1月)実施している全窒素及び全磷の水質調査のうち、図1に示す定点C、D、Eの3地点の結果をもとに考察した。

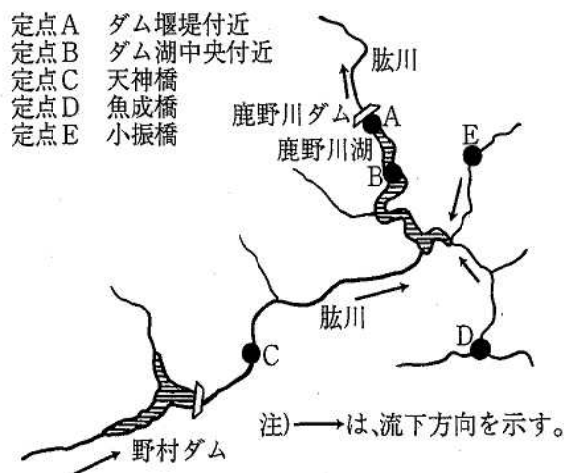


図1 調査地点

3 結果及び考察

3.1 水質特性

3.1.1 年間平均値

定点A及びBにおける4層の水質の年間平均値を表2に示す。年間平均値では2地点の水質に違いはほとんどみられない。

CODについては、湖沼B類型の環境基準5mg/l以下を達成している。

一般的にT-N、T-Pが富栄養化を引き起こすかどうかの濃度はそれぞれ0.2、0.02mg/lとされている³⁾。この値と比較すると鹿野川湖の水質について、T-N及びT-Pはこれを上回っており、特にT-Nはかなり過剰の状態にあると評価される。

表1 調査項目及び分析方法

調査項目		分析方法
透明度	SD	セッキーマ盤(径30cm)
水温		ガラス製棒状温度計
水素イオン濃度	pH	ガラス電極法
溶存酸素量	DO	ウインクラー・アジ化ナトリウム変法
化学的酸素要求量	COD	100℃酸性過マンガン酸カリウム法
浮遊物質	SS	ガラス繊維ろ紙(孔径1μm)による重量法
全窒素	T-N	ペルオキシ二硫酸カリウム分解紫外線吸光光度法
溶存態窒素※	DT-N	〃
硝酸態窒素※	NO ₃ -N	ヒドラジン・銅還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
亜硝酸態窒素※	NO ₂ -N	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
アンモニア態窒素※	NH ₄ -N	インドフェノール青吸光光度法
溶存有機態窒素	DO-N	[DT-N]-[NO ₃ -N]-[NO ₂ -N]-[NH ₄ -N]として算出
懸濁態窒素	PT-N	[T-N]-[DT-N]として算出
全磷	T-P	ペルオキシ二硫酸カリウム分解モリブデン青吸光光度法
溶存態磷※	DT-P	〃
磷酸態磷※	PO ₄ -P	アスコルビン酸還元モリブデン青吸光光度法
溶存有機態磷	DO-P	[DT-P]-[PO ₄ -P]として算出
懸濁態磷	PT-P	[T-P]-[DT-P]として算出
クロロフィルa	Chl-a	アセトン抽出吸光光度法

注) ※ガラス繊維ろ紙(GF/C)ろ過試料について分析

表2 鹿野川湖の水質 (年間平均値)

地点名	測定年	透明度 m	水温 ℃	pH	DO mg/l	COD mg/l	SS mg/l	T-N mg/l	DT-N mg/l	NO ₃ -N mg/l	NO ₂ -N mg/l	NH ₄ -N mg/l	T-P mg/l	DT-P mg/l	PO ₄ -P mg/l	Chl-a μg/l
定点A	1996年	2.2	15.7	8.2	9.8	2.4	3	1.11	0.95	0.585	0.009	0.068	0.024	0.011	0.007	5.4
	1997年	1.7	15.7	8.1	9.7	2.8	4	1.26	1.07	0.730	0.013	0.049	0.037	0.017	0.011	11.2
定点B	1996年	2.1	15.7	8.1	9.8	2.4	3	1.09	0.91	0.607	0.010	0.046	0.025	0.012	0.008	7.1
	1997年	1.8	15.7	8.0	9.7	2.8	4	1.30	1.10	0.750	0.012	0.043	0.037	0.018	0.012	10.9

3. 1. 2 季節変化

主な水質の月別変化を図2に示す。

CODは定点A及びBにおいて、1996、1997年ともに夏季の表層で高濃度であり、冬季に低い傾向がみられる。特に定点Aの0.5m層では1997年6月と8月に、定点Bでは同じく6月に環境基準値である5mg/lを超えている。

T-Nは定点Aの1996年12月と1997年11月の20m層を除いて、両地点ともに0.5~1.8mg/lの範囲で変動しているが季節的な変化は特に認められない。

T-Pは両地点において、1996、1997年ともに春季から夏季にかけて高濃度になり、冬季に低濃度になるという周期的な変動が認められる。T-Nが高濃度である1996年12月の定点Aの20m層や、1997年12月の両地点のように季節的変動とは異なるT-P濃度の上昇がみられることもある。

Chl-aは両地点において、1996、1997年ともに春季、夏季及び秋季に、特に表層においてそれぞれ高濃度になる時期があることがわかる。Chl-aは植物プランクトンに含まれることから、植物プランクトンの現存量の指標として用いられる。Chl-aが高濃度であるということは、植物プランクトンの増殖が活発であるとみなされるが、高

濃度の状態が持続するのではないため、増殖と消長を繰り返しているものと思われる。1997年は例年にない高濃度であり定点Aにおいて6月には0.5m層で70μg/lまで上昇し、その後も20μg/lを超えた状態が続き、10月にさらにピークが見られる。

CODとChl-aの濃度変化を比べると、表層においてCODの上昇はChl-a濃度の増加に対応しており、鹿野川湖の有光層においてCODの上昇は、植物プランクトンの増殖に起因していることが認められる。

Chl-aとT-Pの関係では、Chl-a濃度が増加する時期にT-P濃度も増加している。Chl-aの濃度変化から、1997年4月に出現したプランクトンの増殖が、5月には一度衰え、さらに6月に急激に増えていることがわかる。T-Pの濃度変化をみると、4月に増加し5月には減少している。T-Pは富栄養化の境界濃度(0.02mg/l)に近い変化であるため、プランクトンの増殖によって消費され、T-Pを要求する状態になり、これがプランクトンの増殖と消長の原因となったと思われる。このときT-Nも減少するが、富栄養化の境界濃度(0.2mg/l)より過剰状態であるので、その減少はプランクトンの増殖を制限してはいないと推察される。

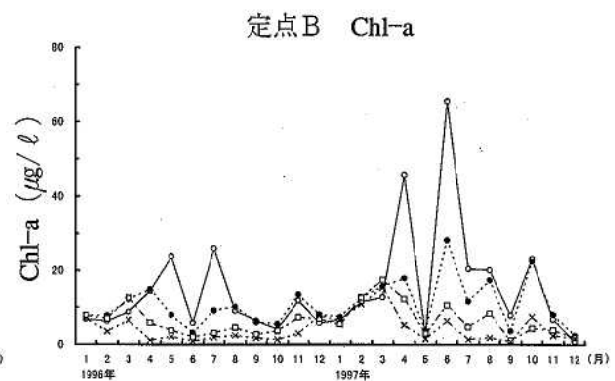
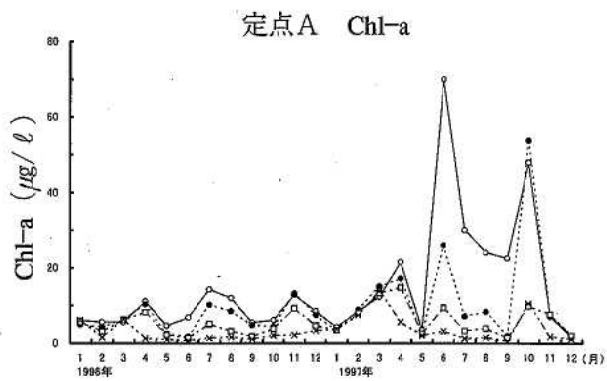
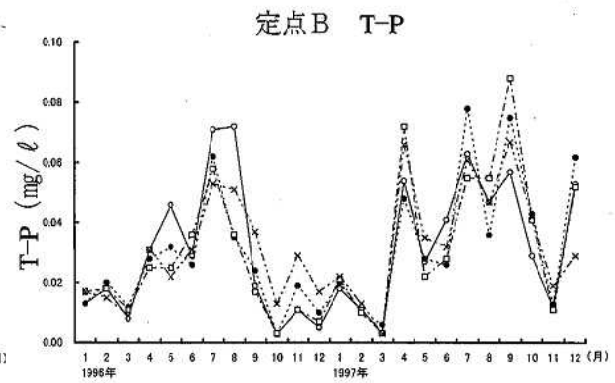
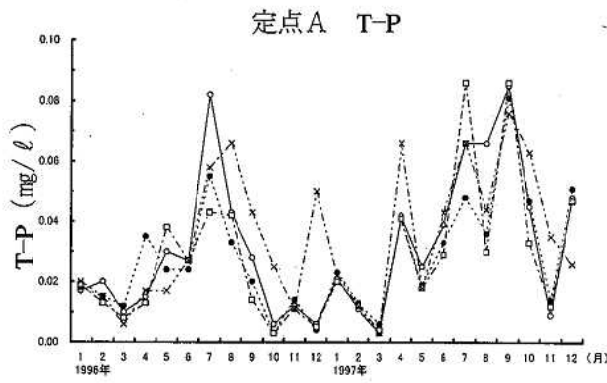
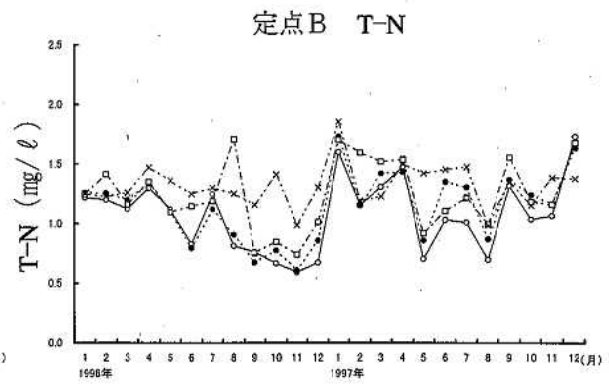
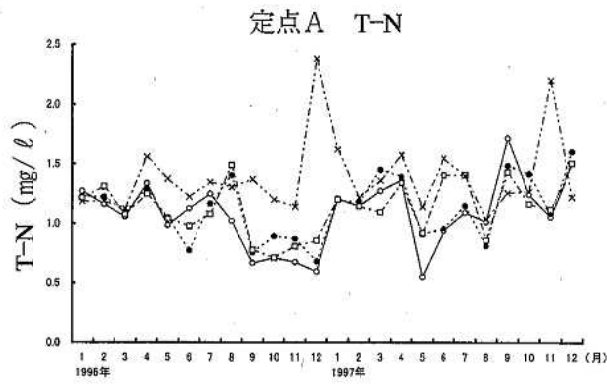
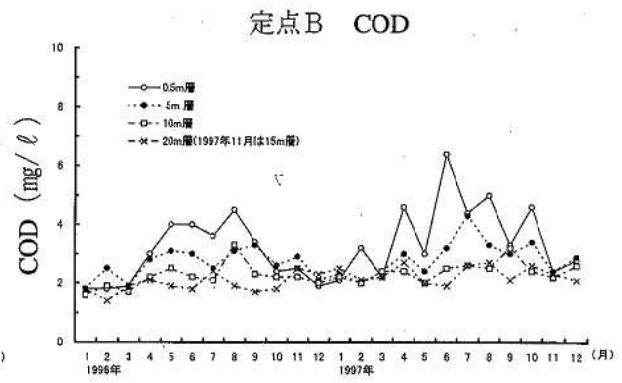
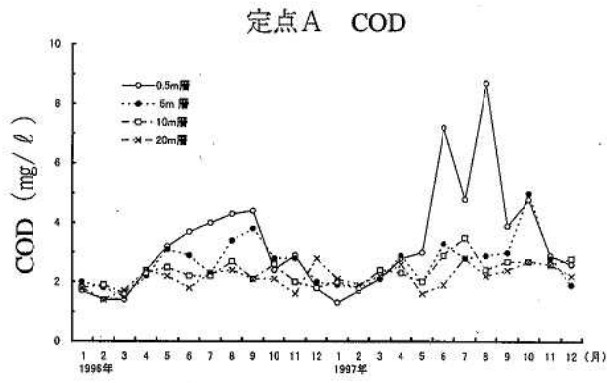


図2 水質の月別変化

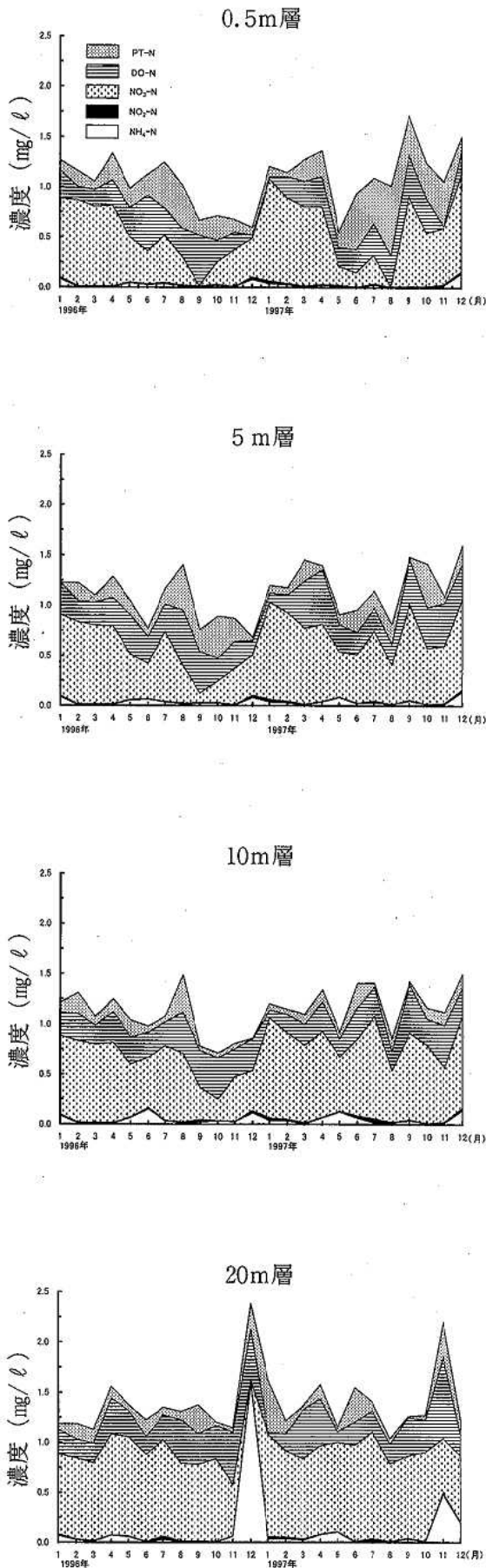


図3 定点Aにおける形態別窒素の層別の月別変化

3. 1. 3 形態別窒素及び燐

定点Aにおける形態別窒素及び燐の層別の月別変化を図3及び4にそれぞれに示す。

Chl-aの濃度が高く、植物プランクトンの活動が盛んであるとみなせる0.5m層において、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は植物プランクトン増殖中に減少し、1996年9月、1997年8月にはほとんどみられない。これは植物プランクトンが $\text{NO}_3\text{-N}$ を摂取し、また成層形成期であるため上下層の水の混合がなく $\text{NO}_3\text{-N}$ の下層からの供給がなかったためと考えられる。その後 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は有機態窒素からの無機化、硝化等によって回復し、植物プランクトンの栄養分として十分に存在することになる。

$\text{NH}_4\text{-N}$ は循環期であるにもかかわらず、20m層において、1996年12月、1997年11月に高濃度となりT-Nの濃度を上昇させている。特に1996年12月には $\text{NO}_3\text{-N}$ がみられず、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は顕著に増加し、形態別窒素の構成比が他と大きく異なるという特徴を示している。このときDOは1.7 mg/lと低く、還元状態になっており、また、水温も低いため硝化反応が進まないものと思われる。

増殖した植物プランクトン等が枯死し、他の有機物とともに懸濁態有機物として沈降した下層では、それらが分解し栄養塩類が高濃度となっていると推察される。底泥からの距離に対する形態別窒素の構成比について解析を試みたが特徴的な分布は認められなかった。光や温度が光合成や分解の因子であり、水面からの距離とも複雑に関係しているためと思われる。今後、栄養塩類の供給源としての底層付近の水質についても考慮することが重要である。

$\text{PO}_4\text{-P}$ はT-Pの季節変動とほぼ同様の濃度変化をしており、下層において濃度が高い傾向がみられる。春季から秋季にかけて下層で高濃度であるにもかかわらず表層で $\text{PO}_4\text{-P}$ が低濃度であるのは、Chl-aの濃度変化と考え合わせると、植物プランクトンに直接摂取されたことが考えられ、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が植物プランクトンの増殖に大きく影響していることを示唆している。

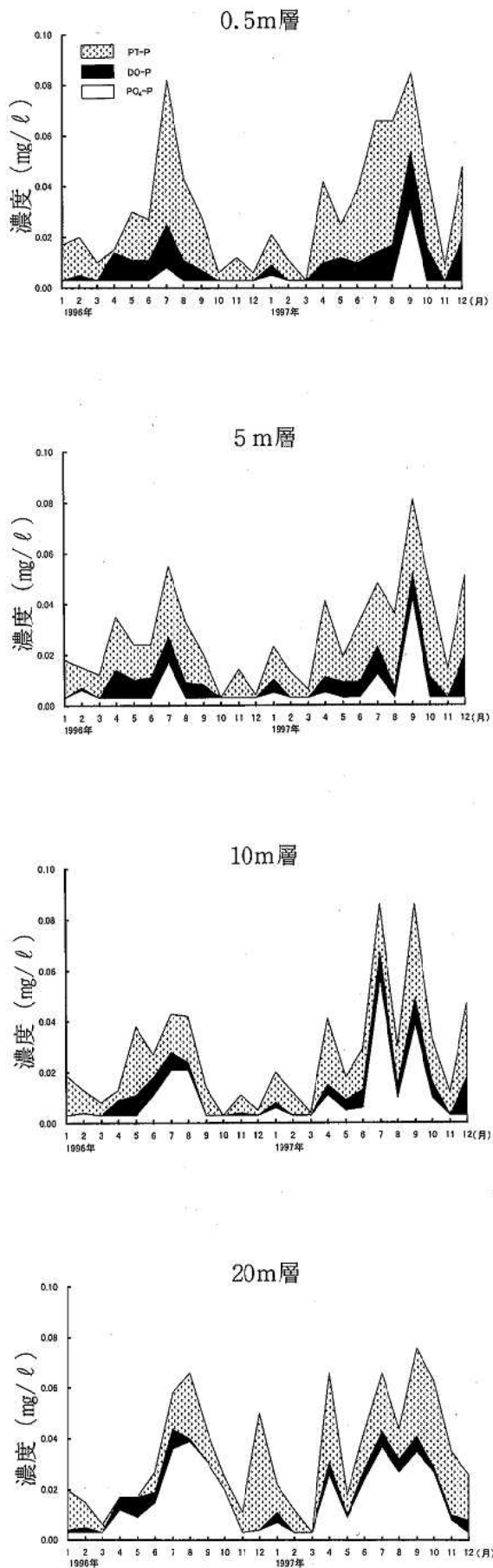


図4 定点Aにおける形態別磷の層別の月別変化

3. 2 富栄養化の現況

3. 2. 1 N/P比による制限因子の検討

植物プランクトンの増殖には、窒素、磷の存在量とともに、両者の比、即ち、N/P比が関係するといわれており⁹⁾、一般に、植物プランクトンの増殖に適するとされるN/P比は10~25であり、10以下のときは窒素制限、25以上のときは磷制限と分類される。

定点A及びBにおけるN/P比の月別変化を図5に示す。

N/P比は両地点とも同様の季節変化をしている。N/P比が10~25の範囲にあり、植物プランクトンの増殖に適した状況にあるのは夏季の一時期であり、秋季から春季にかけて高い値を示し、特に1996年10月には多くの層で、また、1997年3月には全層で200を超えて高くなっている。図2で示したT-N、T-Pの季節変化から、N/P比の上昇はT-P濃度の減少に起因していることがわかる。

Chl-a濃度が高く、植物プランクトンが増殖しているとみられる冬季以外の期間中(3~11月)の生産層(0.5, 5m層)におけるN/P比は、定点A及びBの平均で1996年は65, 1997年は68であり、25以上である。

鹿野川湖では植物プランクトンの増殖に適する濃度よりも窒素が過剰になっており、N/P比から窒素よりは磷の方が制限因子であると考えられる。

このことは、Chl-aとT-P・T-Nの濃度変化の関係から推察されたことと一致する。

近年、湖沼における新たな問題としてN/P比の上昇がとりあげられている^{10), 11)}。

鹿野川湖のN/P比は、1982年頃、春から夏にかけて10~25の範囲³⁾にあり、1990年には、12~46(平均21)⁶⁾、1995年には平均43⁷⁾であった。これらと比べると、1996年、1997年とN/P比はさらに上昇している。これは、T-N、T-Pの濃度変化だけでなく、T-N、T-Pの構成比が異なってきたことを意味している。植物プランクトンの優占種はN/P比によっても

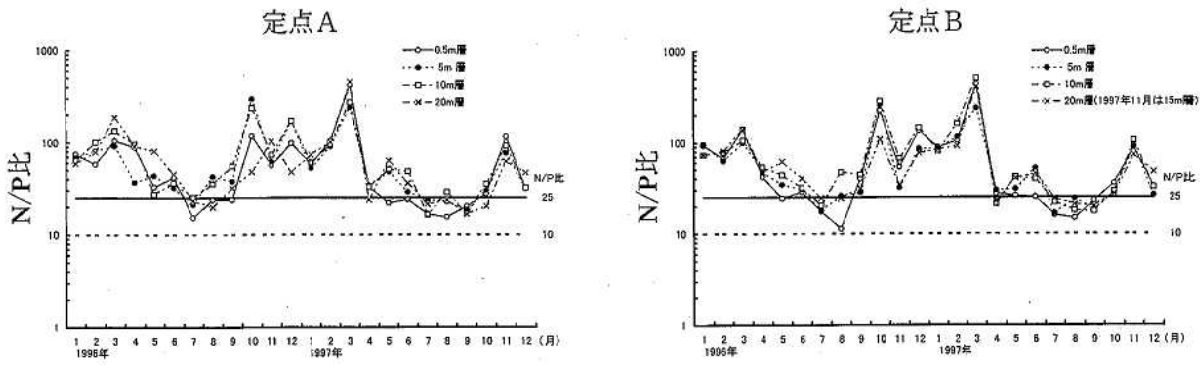


図5 N/P比の月別変化

異なることが知られており、N/P比は増殖にとって重要な因子である。N/P比の上昇で特徴付けられる水質の変化について、今後、連続的な追跡調査が必要である。

湖沼の富栄養化を判断するのに相崎らの提唱した修正カルソン指標(TSI)が広く用いられ¹²⁾、鹿野川湖については浅野らがTSIによる評価のできることを確認している^{3),4)}。

3. 2. 2 TSIによる水質の評価

定点A及びBの生産層(0.5, 5m層)における月別のTSIを求め、2層の平均値としての

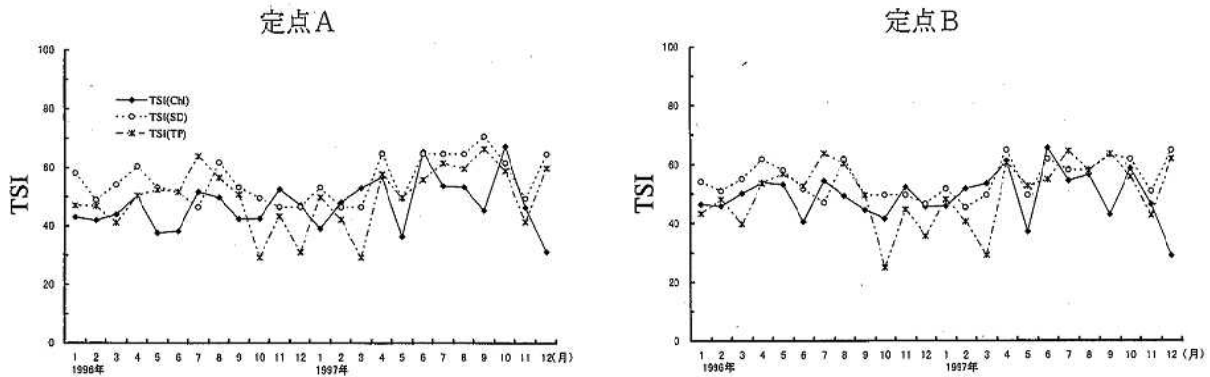


図6 TSIの月別変化

表3 鹿野川湖のTSI及びTSIによる湖沼の分類

		TSI (Chl)	TSI (SD)	TSI (TP)
	1981年 ⁴⁾	49.8	57.7	57.5
	1982年 ⁴⁾	49.3	57.8	54.0
	1983年 ⁴⁾	52.6	58.9	54.3
	1990年 ⁶⁾	50.1	—	59.6
	1995年 ⁷⁾	46.6	55.1	—
	1996年	47.2	—	49.2
	1997年	53.1	58.7	—
湖沼の分類	富栄養	42~52以上	48~53以上	49~52以上
	貧栄養	32~46以下	39~43以下	40~45以下
	中栄養	上記以外の範囲	上記以外の範囲	上記以外の範囲

注) Chl:クロロフィルa SD:透明度 TP:全磷

変化を図6に示す。

TSIは両地点とも同様の季節変化をしており、TSI (Chl), TSI (SD), TSI (TP)は、それぞれ29.0~67.5, 45.4~70.8, 24.9~66.6の範囲にある。三者はほぼ同様に変動しているが、TSI (TP)は1996年の秋季から1997年の春季にかけて激しい変動をしており、異なる変化をみせている。

TSI (Chl)よりTSI (TP)の方が高い値のとき、増殖に関与するより多くのT-

Pが存在することになる。即ち、光や温度等、プランクトン増殖に適切な条件が整えば、さらにその増殖力が増す可能性を持つ水質であると位置付けられる。

鹿野川湖におけるプランクトン増殖期間中の生産層でのTSIの平均値について、表3に示す。TSI (Chl)との相関関係が認められない項目については評価から除外している。TSI (Chl)は1995, 1996年に過去の値より低いが、1997年には高くなり、53.1、また、T

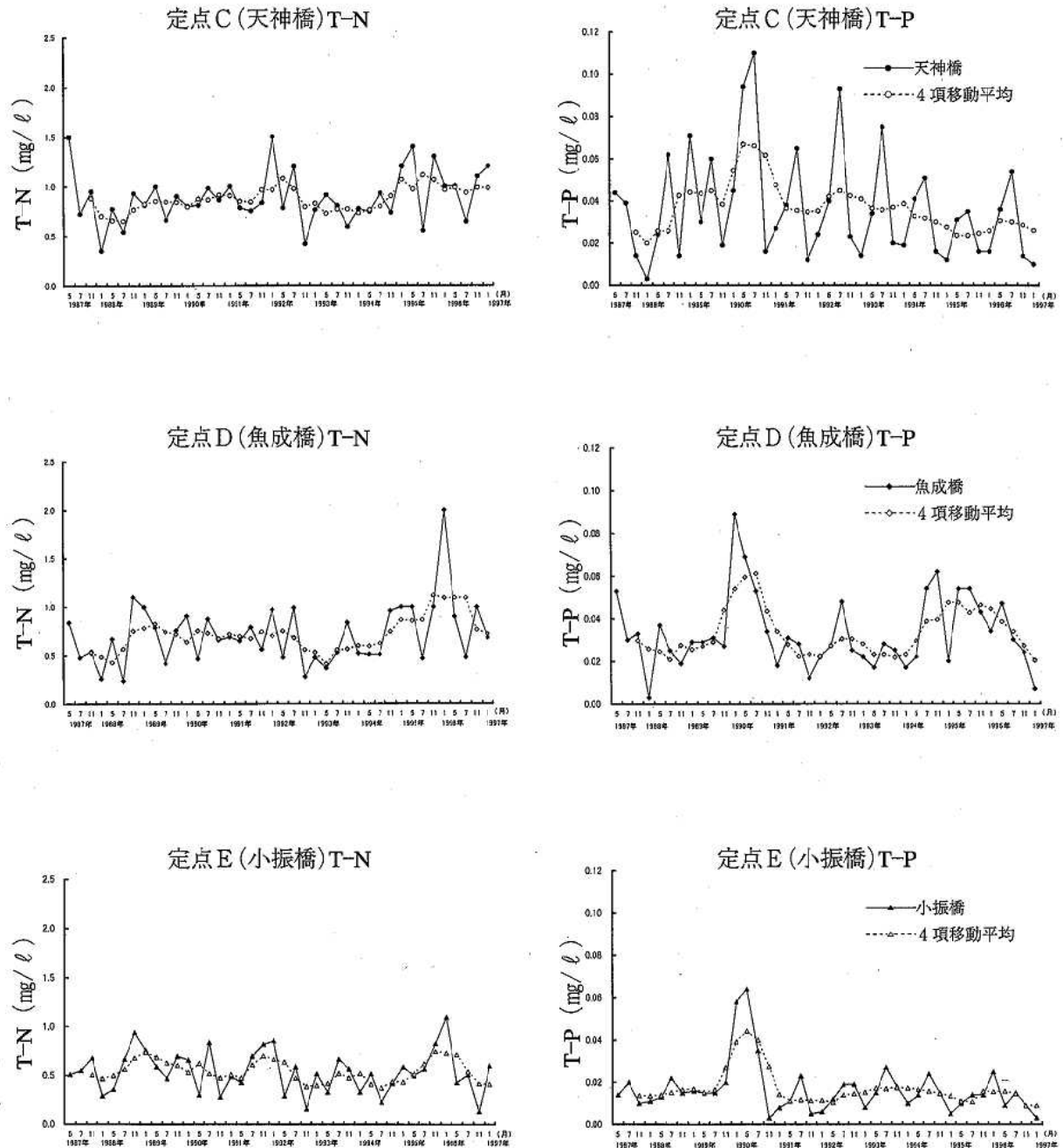


図7 流入河川におけるT-N・T-Pの経年変化

SI (SD) は58.7であり, TSIによる湖沼の分類からみて, 鹿野川湖の現在の水質は依然として富栄養状態にあるといえる。

3.3 流入河川の水質

鹿野川湖に流入する河川の定点C, D, EにおけるT-N, T-Pの経年変化について, 1987年から1996年の調査結果¹³⁾をもとに, 図7に示す。

T-Nの過去10年間の濃度変化は, 変動しながら横ばい, T-Pのそれは, 変動しながらやや下降状態を示している。

磷については従来から富栄養化防止対策として, 「磷及びその化合物に係る削減指導方針」により, 浄化槽対策, 洗剤対策等がとられるとともに, 1986年1月から磷の排水基準が適用され¹⁾, 河川の水質に関しては改善の傾向がみられると評価できる。現在, 窒素についても排水基準が設定されており, 「窒素及びその化合物並びに磷及びその化合物に係る削減指導方針」に基づく生活雑排水対策や畜産排水対策等の推進¹⁾によって, 窒素及び磷の負荷量削減が期待される。

前述のように, 湖沼の水質においてN/P比の上昇による悪影響が指摘されており, 鹿野川湖の水質の特徴としてN/P比の上昇があげられるので, 鹿野川湖の窒素と磷が均衡のとれた状態になるよう, 流入する河川水の窒素及び磷を削減し, N/P比の減少を図ることが水質環境を守るため重要である。

4 まとめ

1996年から1997年の2年間にわたり実施した栄養塩類等調査から, 鹿野川湖の水質特性と富栄養化の現況について次の知見を得た。

1) 鹿野川湖のT-Nは, 植物プランクトンの増殖にとってかなり過剰の状態にあること, T-Pは, 春季から夏季にかけて高濃度になり, 冬季に低濃度になるという季節変動を呈すること, Chl-aは, 春季, 夏季及び秋季に表層において高濃度になる時期がある

という特性が示された。

- 2) 鹿野川湖の表層におけるCODの上昇は, 植物プランクトンの増殖に起因していることが認められた。
- 3) 鹿野川湖の表層において, NO₃-N, PO₄-Pは植物プランクトンの増殖に関係して減少していた。
- 4) N/P比が25以上であることから, 鹿野川湖では窒素よりは磷の方が植物プランクトン増殖の制限因子であると考えられた。
- 5) N/P比は以前に比べ上昇しており, そのことによる水質への悪影響が懸念される。
- 6) TSIによる湖沼の分類からみて, 鹿野川湖の現在の水質は依然として富栄養状態にある。
- 7) 流入河川の水質の経年変化では, T-Nの濃度変化は変動しながら横ばい, T-Pのそれは変動しながらやや下降状態を示していた。

文献

- 1) 愛媛県:平成8年版 愛媛県環境白書
- 2) 浅野淑子他:鹿野川湖の水質(水質環境基準の類型指定から現在まで), 愛媛県公害技術センター所報, 4, 11~14, 1982.
- 3) 浅野淑子他:鹿野川湖の水質(富栄養化の現況), 愛媛県公害技術センター所報, 5, 9~13, 1983.
- 4) 中村洋祐, 園田浩二:愛媛県の湖沼の水質, 愛媛県公害技術センター所報, 6, 12~18, 1985.
- 5) 中村洋祐:プランクトン相から見た県内5湖沼の富栄養化状態について(鹿野川湖を中心として)第1報, 愛媛県公害技術センター所報, 7, 20~24, 1986.
- 6) 岡裕三他:鹿野川湖の水質(第3報)―富栄養化の現況―, 愛媛県公害技術センター所報, 12, 69~73, 1992.
- 7) 西原伸江他:鹿野川湖の水質(速報), 愛媛県環境保全センター所報, 16, 34~36, 1996.

- 8) 徐開欽, 須藤隆一: 中国の湖沼の富栄養化 (4) - 富栄養化のおもな評価指標とその特徴 -, 用水と廃水, 36(7), 47~56, 1994.
- 9) (社) 日本水質汚濁研究協会: 湖沼環境調査指針 (1982)
- 10) 藤本尚志他: 全国湖沼データの解析による藍藻類の優占化と環境因子との関係, 水環境学会誌, 18(11), 63~70, 1995.
- 11) 稲森悠平他: 湖沼水質保全と窒素・リン対策, 資源環境対策, 34(3), 26~38, 1998.
- 12) 相崎守弘他: 修正カールソン富栄養化状態指標の日本湖沼への適用と他の水質項目との関係, 国立公害研究所研究報告, 23, 13~31, 1981.
- 13) 愛媛県: 公共用水域及び地下水の水質調査結果, (昭和62年度~平成8年度).

ヘッドスペースGC/MSによる揮発性有機化合物の定量

和田修二・菊田正則・松浦榮美

Analysis of Volatile Organic Compounds by Headspace-GC/MS

Shuji WADA, Masanori KIKUTA and Shigemi MATSUURA

summary

In order to promote the analytical accuracy of 23 volatile organic compounds (VOC) by a headspace gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS), operating procedures such as pretreatment, HS-GC/MS conditions and preservation of sample were examined.

The following results were obtained:

- 1) It was suitable to obtain good sensitivity that NaCl of 4.5g as salting out agent was added to the sample of 15 ml in 20 ml volumetric vial.
- 2) The absolute calibration method was better than the internal standard method because of the error inherent in the adding operation such as the order of a microliter.
- 3) It was suitable that the sample was kept at 60 °C for 30 minutes with continuous shaking in the headspace autosampler, followed by the injection to GC/MS.
- 4) The good separation of the mixture of VOC and sensitivity were obtained to inject into GC/MS by high pressure injection technique under the condition of initial temperature of 40 °C and constant flow of 1.21ml/min.
- 5) The standard solution and samples could be kept for three days without any loss of VOC, preserving in a bottle with a tightly fitting glass stopper at low temperature of about 5 °C.
- 6) It was possible to prevent the volatilization loss from the concentrated samples of VOC by direct dilution within the vial.

1 はじめに

当センターでは、工場・事業場、産業廃棄物最終処分場の排水及び公共用水域等の環境水中の揮発性有機化合物 (VOC) を分析するため、平成6年度にオートサンプラー付きヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS) を導入した。

HS-GC/MSは、試料水と平衡状態にある気相の一部をGCに注入してMSの検出器で

測定する方法で、VOCを分析するのに有効な分析手段であるが、この方法は操作・分析方法をどのように選択するかが重要となってくる。すなわち、前処理におけるブランク水や室内の雰囲気からの汚染、HSオートサンプラー及びGC/MS装置における操作・分析条件が分析結果に大きく影響する。

また、対象化合物は揮発性を有するため、試料採取後は速やかに分析することが望ましいが、

時間的制約等により試料を保存することがあり、試料の保存性等を検討しておくことが分析の品質管理上必要である。

以上の観点から、HS-GC/MSによるVOC23成分（環境関係法令で基準値等が定められている成分）の分析精度向上を図るため、前処理、HSオートサンプラー及びGC/MSの操作・分析条件等の最適化を検討したので、その結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

標準原液 揮発性有機化合物混合標準原液Ⅱ
(関東化学製)

メタノール トリハロメタン測定用 (和光純薬製)

塩化ナトリウム 特級 (和光純薬製)

蒸留水 高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬製)

エビアン (ミネラルウォーター, カルピス食品製)

2.2 装置

HSオートサンプラー HP社製 HP7694

GC HP社製 HP5890 SERIESⅡ

MS HP社製 HP5972A

2.3 操作

2.3.1 前処理

塩化ナトリウム4.5gを入れた20mlのバイアルびんに試料15mlを入れ、セプタム (テフロンコートプチルゴム栓) 及びアルミキャップを密栓し、塩化ナトリウムが完全に解けるまでバイア

表1 ヘッドスペースオートサンプラー及びGC/MS分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
ヘッドスペースサンプラー	HP社製 HP7694
バイアル	20ml
試料量	15ml
塩化ナトリウム	4.5g
サンプルループ	1ml
オープン温度	60℃
加熱時間	30min
サンプルループ温度	130℃
トランスファーライン温度	130℃
バイアル加圧時間	0.5min
バイアル加圧圧力	6psi
サンプルループフィル時間	0.05min
サンプルループ平衡時間	0.1min
注入時間	1min
シーキングモード	強
GC/MS	
ガスクロマトグラフ	HP社製 HP5890 SERIESⅡ
質量分析計	HP社製 HP5972A (四重極型)
カラム	HP社製 HP-624 (60m×0.32mm,1.8μm)
注入口圧力	高压注入 30psi(1min) ~99psi/min ~6psi コンスタントフローモード
注入法	スプリットレス
注入口	SIインレット
キャリアガス	ヘリウム, 1.21ml/min
オープン温度	40℃(5min)~8℃/min-150℃(0min) ~15℃/min-180℃(0min) ~22℃/min-250℃(1min)
インターフェース温度	260℃
注入口温度	150℃
EM電圧	オートチューン値 (約2100V)
イオン化方式	EI
イオン化電圧	70eV
イオン源温度	170℃

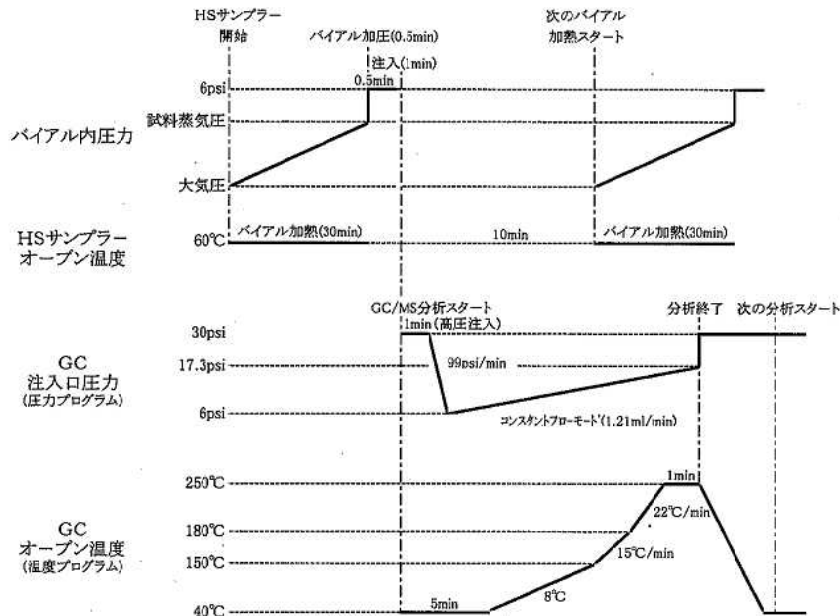


図1 HS-GC/MS分析のタイムプログラム

表2 定量用質量数及び確認用質量数

No	化合物名	定量用質量数 (m/z)	確認用質量数 (m/z)
1	1,1-ジクロロエチレン	96	61 98
2	ジクロロメタン	84	86 49
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	96	61 98
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	96	61 98
5	クロロホルム	83	85 48
6	1,1,1-トリクロロエタン	97	99 61
7	四塩化炭素	117	119 121
8	ベンゼン	78	77 52
9	1,2-ジクロロエタン	62	64 98
10	トリクロロエチレン	130	132 95
11	1,2-ジクロロプロパン	63	76 62
12	プロモジクロロメタン	83	85 48
13	シス-1,3-ジクロロプロパン	75	110 49
14	トルエン	91	92 65
15	トランス-1,3-ジクロロプロパン	75	110 49
16	1,1,2-トリクロロエタン	97	83 99
17	テトラクロロエチレン	166	164 129
18	ジブromokロロメタン	129	127 131
19	m,p-キシレン	91	106 105
20	o-キシレン	91	106 105
21	o-キシレン	91	106 105
22	プロモホルム	173	171 175
23	p-ジクロロベンゼン	146	148 111

ルを振り混ぜた後、HSオートサンプラーにセットした。

2. 3. 2 HS-GC/MS

表1にHSオートサンプラー及びGC/MSの分析条件、図1に分析のタイムプログラムを示す。また、それぞれのVOCの選択イオン検出法(SIM法)における定量用質量数及び確認用質量数を表2に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 前処理

3. 1. 1 ブランク水

検量線の作成や高濃度試料の希釈に用いるブ

ランク水を、エビアン水、精製水、蒸留水、超純水、超純水を煮沸し放冷した水及び水道水で検討した。それぞれの場合のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を図2に示す。

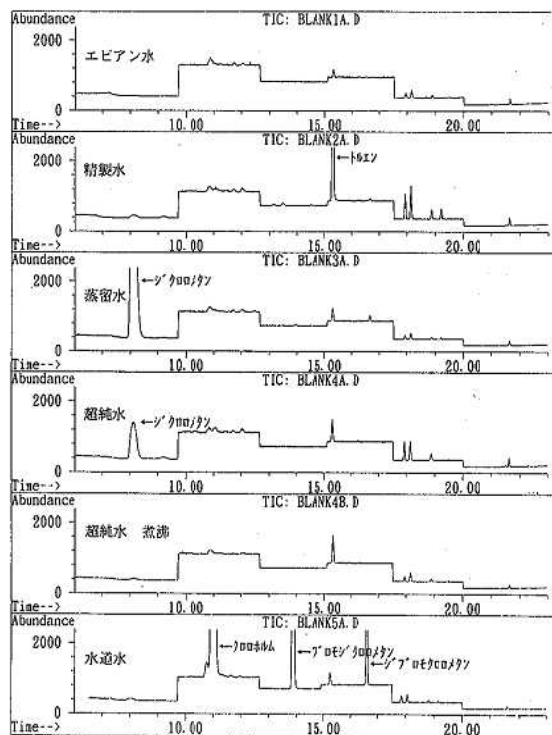


図2 ブランク水のTIC

それぞれの水において、VOCが $0.2\mu\text{g}/\text{l}$ 以上検出されたのは、精製水でトルエン $0.3\mu\text{g}/\text{l}$ 、蒸留水でジクロロメタン $2.3\mu\text{g}/\text{l}$ 、超純水でジクロロメタン $0.5\mu\text{g}/\text{l}$ 、水道水でクロロホルム $6.8\mu\text{g}/\text{l}$ 、プロモジクロロメタン $3.2\mu\text{g}/\text{l}$ 、ジブromokロロメタン $0.6\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

超純水を煮沸し放冷した水では、煮沸によりジクロロメタンを取り除くことができたが、トルエンは、煮沸前と同じようにピークが確認された。

エビアン水からはVOCが検出されず、最も汚染が少なかった。

トルエン、o-キシレン、m,p-キシレン及びp-ジクロロベンゼンのピークがそれぞれの水で確認され、室内の雰囲気等からの汚染によるものであると考えられる。また、分析装置からも汚染されるという報告もある^{1),2)}。

以上の結果から、ブランク水はエビアン水を

使用することにした。

3. 1. 2 塩化ナトリウムの添加量

20mlのバイアルにエビアン水15mlを採取し、塩化ナトリウムの添加量を3, 3.5, 4, 4.5及び5 gと変化させ、塩化ナトリウムの添加量について検討した。塩化ナトリウムを添加しない場合との相対感度を図3に示す。

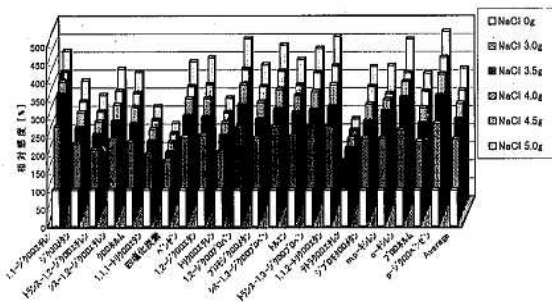


図3 塩化ナトリウム添加量の影響

塩化ナトリウムの添加量が多くなるのに伴って感度も増加し、塩化ナトリウム添加量0.5gの増加に対し平均1.1~1.2倍感度の増加があった。塩化ナトリウム4.5gを添加した場合のVOCの感度は、平均3.2倍増加した。特に、1,1-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, シス-1,3-ジクロロプロペン, トランス-1,3-ジクロロプロペン, 1,1,2-トリクロロエタン, オキシレン及びp-ジクロロベンゼンは3.5倍以上の感度が増加した。

塩化ナトリウムを添加することにより、VOCの溶解度が下がり、ヘッドスペースのVOCの濃度を高くすることができ、感度が増加したと考えられる。また、塩析効果により、来雑物の影響を受けなかったとの報告もある³⁾。

以上の結果と塩化ナトリウムが溶けにくい試料を考慮して、水15mlに対して4.5g添加するのが適当である。

3. 1. 3 内標準法と絶対検量線法の比較

内標準物質として4-プロモフルオロベンゼン(10 μ g/l)を用い、内標準法と絶対検量線法(1.0, 2.0, 10, 50 μ g/lの4点検量線)に

ついて検討した。

絶対検量法よりも内標準法で分析を行った方が変動係数が小さく精度が良かったと報告されているが⁴⁾、内標準法と絶対検量線法ともに検量線の直線性は0.999以上の相関係数が得られた。再現性試験(n=5)では、内標準法の変動係数(CV%)は3.60%であり、絶対検量線法では2.25%であった。この差は、内標準物質の注入誤差が生じていると考えられる。

内標準法は、検出器の感度や試料注入の誤差を防ぐために用いられるが、内標準物質のピーク強度と対象物質のピーク強度が大きくずれた場合には正確に定量ができにくいと報告されており¹⁾、また、試料に1 μ lという微量を注入するため誤差が生じ易いという操作上の問題がある。従って、分析誤差を防ぐため、分析操作の少ない絶対検量線法を用いることにした。

3. 2 HSオートサンプラー操作・分析法

3. 2. 1 加熱温度

加熱温度を40, 50, 60, 70及び80 $^{\circ}$ Cとし、加熱時間を30分として加熱温度を検討した。加熱温度40 $^{\circ}$ Cにした場合との相対感度を図4に示す。

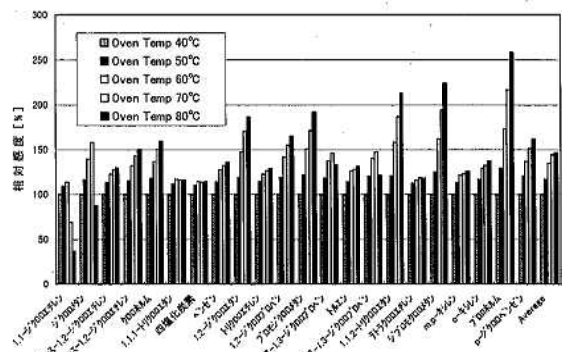


図4 加熱温度の影響

加熱温度の上昇に伴って感度は増加し、1,1,2-トリクロロエタン, ジブromクロロメタン及びブromホルムでは2倍以上の感度の増加があった。沸点が低い1,1-ジクロロエチレンでは60 $^{\circ}$ Cを境に感度が減少し、ジクロロメタン, シス-1,3-ジクロロプロペン及びトランス-1,3-ジクロロプロペンでは70 $^{\circ}$ Cを境に感度が減少した。また、トランス-1,2-ジクロロエチレン,

1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, ベンゼン, トリクロロエチレン, トルエン, テトラクロロエチレン, m, p-キシレン及びo-キシレンでは60℃以降はほぼ同程度の感度であった。

バイアルの加熱温度が高くなるのに伴い感度は増加する傾向にあるが, 高温の場合では, 気相中の水分がシリンジ内で凝縮したり, 加熱により分解したりすることも考えられる。

以上の結果から, 加熱温度は60℃が適当である。

3. 2. 2 加熱時間

加熱時間を5, 10, 20, 30, 40, 50及び60分とし, 加熱温度を60℃として加熱時間を検討した。加熱しない場合との相対感度を図5に示す。

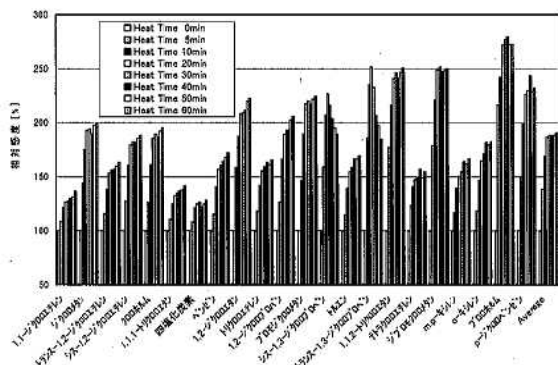


図5 加熱時間の影響

加熱時間が20分までは時間とともに感度が大幅に増加するが, 20分以降はわずかな増加であった。

加熱時間30分において, 1,2-ジクロロエタン, ブロモジクロロメタン, シス-1,3-ジクロロプロペン, トランス-1,3-ジクロロプロペン, 1,1,2-トリクロロエタン, ジブロモクロロメタン, プロモホルム及びp-ジクロロベンゼンは2倍以上の感度が得られたが, 1,1-ジクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素は, 比較的感度の増加は少なかった。また, シス-1,3-ジクロロプロペン及びトランス-1,3-ジクロロプロペンでは, 加熱時間20分の時に最も感度が高く, それ以後は減少した。

加熱時間が短すぎると, 気液平衡に達する前にサンプリングしてしまいピーク面積が小さく

なり, 加熱時間を長くしすぎると, VOCの吸着や分解によるピーク面積の減少が考えられ, 分析時間のサイクルも長くなってしまふ。

以上の結果と分析時間のサイクルを考慮して加熱時間は30分が適当である。

3. 2. 3 シェイキング

HSオートサンプラーのシェイキングモード(シェイキングなし, 弱及び強の3モード)について検討した。シェイキングなしにした場合との相対感度を図6に示す。

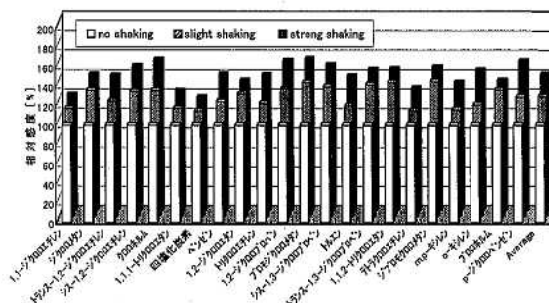


図6 シェイキングの影響

シェイキング弱で平均1.2倍, シェイキング強で平均1.4倍感度が増加した。特に, クロロホルム, 1,2-ジクロロプロパン, ブロモジクロロメタン及びp-ジクロロベンゼンはシェイキング強で1.5倍以上感度が増加した。

シェイキングすることにより気液平衡に短時間で達するため, 分析時間の短縮ができるとともに, 感度は上昇したと考えられる。

以上の結果から, HSオートサンプラーのシェイキングモードは強が適当である。

3. 3 GC/MS操作・分析法

3. 3. 1 GC初期温度を30, 35, 40, 50及び60℃として検討した。それぞれの温度でのTICを図7に示す。

初期温度が10℃上昇すると保持時間は約1分短くなった。また, 温度上昇に伴ってピーク高さは低くなり, 分離も悪くなったが, 30℃から40℃ではピークは十分分離した。分析終了時のオープン温度は250℃になっているので, 初期温度が低いとオープン温度を下げるのに時間がかかり, 分析時間のサイクルが長くなる。

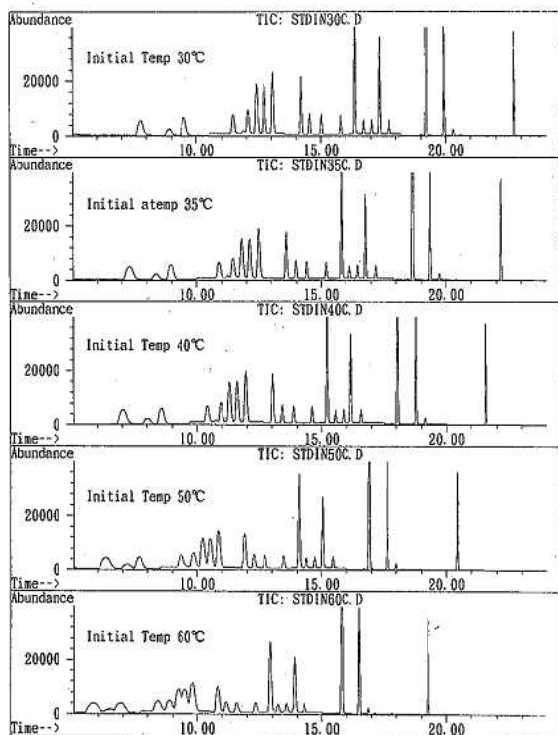


図7 各初期温度におけるTIC

以上の結果から40°Cが適当である。

3.3.2 トランスファーライン温度とGC注入口温度

トランスファーライン (TL) 温度とGC注入口 (INJ) 温度をそれぞれ変化させて検討した。TL130°C・INJ150°Cにした場合との相対感度を図8に示す。

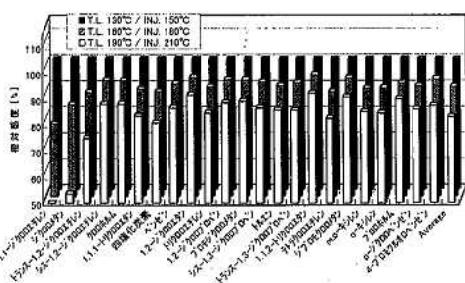


図8 トランスファーライン温度と注入口温度の影響

TL130°C・INJ150°Cの場合に最も感度が良く、それより高い温度では感度は減少した。特に、保持時間の短い1,1-ジクロロエチレン及びジクロロメタンは約50%、シス-1,2-ジクロロエチレンは約30%感度が減少した。

以上の結果から、TL130°C・INJ150°Cが適当である。

3.3.3 GC注入口の高圧注入とキャリアガス流量

GC注入口圧力を高圧注入あり(注入圧30psi)及びなし(注入圧10psi)として検討した。それぞれの場合でのTICを図9に示す。

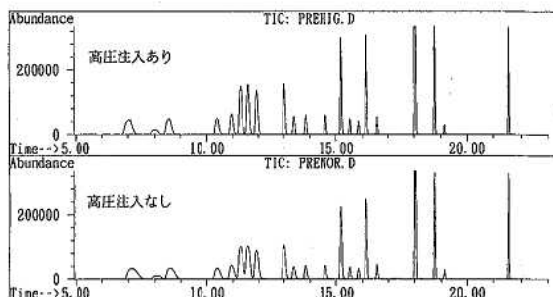


図9 注入法の異なるTIC

GC注入口圧力を高圧注入圧プログラム (30psi (1min) ~99psi/min~10psi (コンスタントフロー; 1.72ml/min)) にした場合には、高圧注入なしと比較して、ピーク分離も良く感度も良かった。

高圧注入することにより短時間に試料がカラムへ導入されるため、トランスファーライン等への吸着を防ぎ、高感度分析ができると考えられることから高圧注入することにした。

また、キャリアガス流量についてVOCの感度に及ぼす影響を知るため、高圧注入後の初期設定圧力を6psi (1.21ml/min) と10psi (1.72ml/min) とで比較検討した。

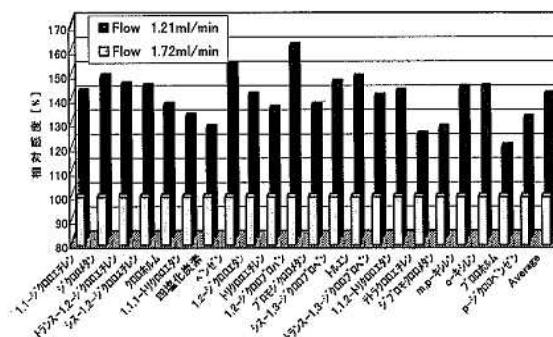


図10 キャリアガス流量の影響

図10に示したように、初期設定圧力を6psiにした方が10psiよりも感度は平均1.4倍増加した。

以上の結果から、GC注入口圧力を高圧注入にし、それ以後の初期設定圧力を6psi (1.21ml/minコンスタントフローモード) に設定するの

が適当である。

3. 3. 4 ヘッドスペース圧力

ヘッドスペース圧力を6, 10及び20psiとして検討した。ヘッドスペース圧力を6 psiにした場合との相対感度を図11に示す。

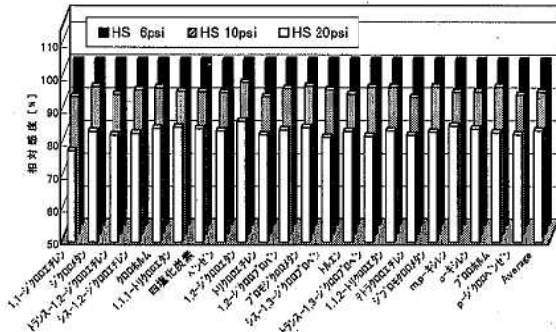


図11 ヘッドスペース圧力の影響

ヘッドスペース圧力が高くなるのに伴い感度は減少し、ピーク分離も悪くなった。これはヘッドスペースの濃度が薄くなり、感度が減少したと考えられる。

以上の結果から、ヘッドスペース圧力は6psiの設定が適当である。

3. 3. 5 MSの感度変化

MSの感度変化を見るため高濃度試料100 $\mu\text{g}/\ell$ を1時間毎に分析を行った。

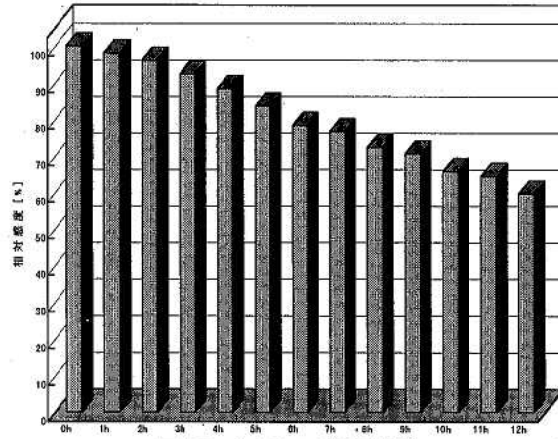


図12 MSの感度変化

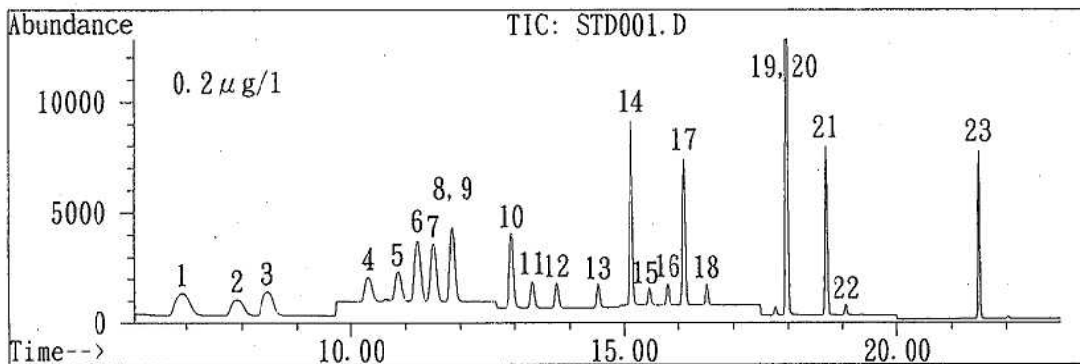
図12に示したように分析する毎に感度は減少し、12時間後には40%感度が減少した。この理由の一因としては、MSのイオンソースの汚れが考えられる。従って、長時間にわたる自動分析を行う場合は、混合標準溶液によりMSの感度状態を確認する必要がある。

3. 4 検量線と再現性

3. 4. 1 トータルイオンクロマトグラム

表1に示した分析条件で、23成分混合標準溶液(バイアル中濃度0.2 $\mu\text{g}/\ell$)を分析した場合のTICを図13に示す。

ベンゼンと1,2-ジクロロエタン、m-キシレンとp-キシレンのピークは分離できなかった。



- | | | | |
|----------------------|------------------|---------------------|----------------|
| 1. 1,1-ジクロロエチレン | 7. 四塩化炭素 | 13. シス-1,3-ジクロロプロペン | 19. m-キシレン |
| 2. ジクロロメタン | 8. ベンゼン | 14. トルエン | 20. p-キシレン |
| 3. トランス-1,2-ジクロロエチレン | 9. 1,2-ジクロロエタン | 15. 1,1,1-トリクロロエタン | 21. o-キシレン |
| 4. シス-1,2-ジクロロエチレン | 10. トリクロロエチレン | 16. 1,1,2-トリクロロエタン | 22. プロモホルム |
| 5. クロロホルム | 11. 1,2-ジクロロプロパン | 17. テトラクロロエチレン | 23. p-ジクロロベンゼン |
| 6. 1,1,1-トリクロロエタン | 12. プロモジクロロメタン | 18. ジプロモクロロメタン | |

図13 VOC23成分のTIC

ベンゼンと1,2-ジクロロエタンは定量用質量数が異なるので定量に問題はないが、実試料においてベンゼンの含有量が多い場合には、1,2-ジクロロエタンの定量が困難であるとの報告もあり^{1),3)}、注意が必要である。また、キシレンについては、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレンの合計量として評価すると定量には支障はない。

3.4.2 検出感度

検出感度は、トルエン、テトラクロロエチレン、m, p-キシレン、o-キシレン及びp-ジクロロベンゼンの感度が高かった。最も感度が低かったプロモホルム $0.2\mu\text{g}/\text{l}$ でも十分な感度が得られた。

3.4.3 検量線の直線性

混合標準溶液0.2, 1.0, 10, 50, 100及び200 $\mu\text{g}/\text{l}$ (バイアル中濃度)での検量線の直線性(相関係数)を表3に示す。

0.2~200 $\mu\text{g}/\text{l}$ あるいは300 $\mu\text{g}/\text{l}$ まで良好な直線性を示したと報告されているが^{5),6)}、図14に示したように0.2~200 $\mu\text{g}/\text{l}$ では、トルエン、テトラクロロエチレン、m, p-キシレン、o-キシレン及びp-ジクロロベンゼンが2次曲線(右下がり)になり、また、0.2~100 $\mu\text{g}/\text{l}$ では、トルエン、m, p-キシレン、o-キシレン及びp-ジクロロベンゼンが良好な直線性を示さなかった。

0.2~50 $\mu\text{g}/\text{l}$ では各化合物とも極めて高い直線性が得られた。

以上の結果から、0.2, 1.0, 10, 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ の4点検量線を用いることにした。

表3 検量線の直線性(相関係数)

No	化合物名	0.2~50 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.2~100 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.2~200 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
1	1,1-ジクロロエチレン	1.000	1.000	1.000
2	ジクロロメタン	1.000	1.000	0.999
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	1.000	1.000	0.999
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	1.000	1.000	0.999
5	クロロホルム	1.000	1.000	0.998
6	1,1,1-トリクロロエタン	1.000	1.000	0.997
7	四塩化炭素	1.000	1.000	0.997
8	ベンゼン	1.000	0.998	0.990
9	1,2-ジクロロエタン	1.000	0.999	0.994
10	トリクロロエチレン	1.000	0.999	0.991
11	1,2-ジクロロプロパン	1.000	0.998	0.992
12	プロモジクロロメタン	1.000	1.000	0.997
13	シス-1,3-ジクロロプロパン	1.000	0.999	0.995
14	トルエン	0.999	0.989	0.945
15	トランス-1,3-ジクロロプロパン	1.000	0.999	0.995
16	1,1,2-トリクロロエタン	1.000	1.000	0.997
17	テトラクロロエチレン	1.000	0.997	0.942
18	ジプロモクロロメタン	1.000	1.000	0.998
19	m,p-キシレン	0.999	0.987	0.919
20				
21	o-キシレン	0.999	0.986	0.927
22	プロモホルム	1.000	1.000	0.999
23	p-ジクロロベンゼン	0.999	0.984	0.915

3.4.4 再現性

混合標準溶液0.2, 1.0及び10 $\mu\text{g}/\text{l}$ (バイアル中濃度)での再現性試験(n=5)を行った結果を表4に示す。

VOC濃度が高くなるのに伴って、変動係数(CV%)は高くなった。VOC23成分で保持時間が最も短い1,1-ジクロロエチレンで3.0%を超えた以外は、すべて3.0%以内になっており、良好な結果が得られた。

3.5 混合標準溶液及び試料の保存性と試料

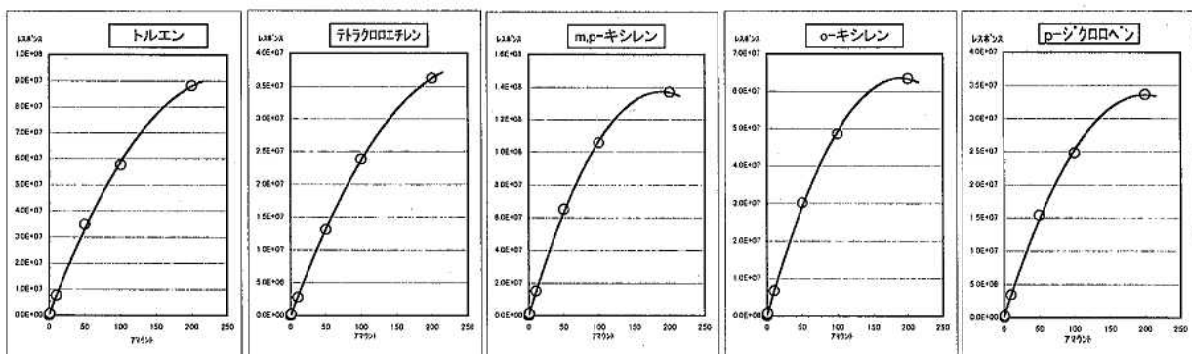


図14 検量線

表4 VOC23成分再現性

No	化合物名	CV% (n=5)		
		0.2 ($\mu\text{g/l}$)	1.0 ($\mu\text{g/l}$)	10 ($\mu\text{g/l}$)
1	1,1-ジクロロエチレン	1.78	3.17	3.20
2	ジクロロメタン	0.62	0.73	2.29
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.97	1.61	2.42
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.68	0.87	1.95
5	クロホルム	0.65	0.53	1.92
6	1,1,1-トリクロロエタン	1.13	1.84	2.29
7	四塩化炭素	1.05	2.07	2.66
8	ベンゼン	0.73	1.11	1.91
9	1,2-ジクロロエタン	1.21	1.47	2.41
10	トリクロロエチレン	1.08	1.49	2.02
11	1,2-ジクロロプロパン	0.82	0.96	2.02
12	プロモジクロロメタン	0.42	0.25	2.08
13	シス-1,3-ジクロロプロペン	1.01	1.09	2.34
14	トルエン	1.04	1.34	1.88
15	トランス-1,3-ジクロロプロペン	1.00	1.16	2.81
16	1,1,2-トリクロロエタン	0.97	1.08	2.10
17	テトラクロロエチレン	2.26	1.72	2.35
18	ジプロモクロロメタン	1.32	1.01	2.22
19	m,p-キシレン	1.62	1.23	2.33
20	o-キシレン	1.11	1.54	1.90
21	プロモホルム	0.59	2.19	2.43
22	p-ジクロロベンゼン	2.10	0.63	1.92
	Average	1.10	1.32	2.25

の取扱操作

3. 5. 1 混合標準溶液の保存性(経日変化)

5 ml試験管にヘッドスペースが残らないように密栓冷凍保存した混合標準溶液0.6, 3.0, 30及び150mg/lの保存性について検討した。混合標準溶液30mg/lの1日後, 2日後, 3日後及び7日後の濃度変化を図15に示す。

それぞれの混合標準溶液の濃度変化はほぼ同じ傾向を示し, 3日後まではVOCによって多少の変動はあるが濃度に変化はほとんどなかった。7日後になると2~8%濃度が低下し, 特に1,1-ジクロロエチレンは約7%, シス-1,3-ジクロロプロペン及びトランス-1,3-ジクロロプロペンに約8%低下した。冷凍保存しておけば3日間は濃度に変化はない。

3. 5. 2 試料の保存性(経日変化)

エビアン水を用いて10 $\mu\text{g/l}$ の模擬試料を作り, テフロンコートねじ口褐色サンプルびん(2

50ml, DURAN製)に入れ密栓し, 冷蔵庫(約5 $^{\circ}\text{C}$), クーラーボックス(保冷剤入り), 室温暗所(約23 $^{\circ}\text{C}$), 室内開放放置(蓋なし)及び約10%のヘッドスペースのある試料を冷蔵庫で保存したものの保存性について検討した。1日後, 2日後及び3日後の濃度変化(VOC23成分の濃度の平均)を図16に示す。

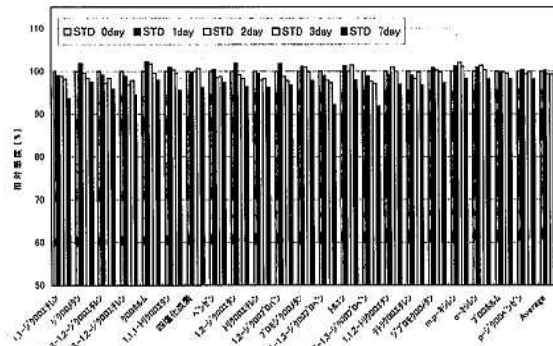


図15 混合標準溶液の経日変化

冷蔵庫保存では3日後においてもほとんど濃度の変化はなかったが, クーラーボックス保存及び室温暗所保存では濃度が約15%低下した。

クーラーボックス保存において, クーラーボックス内の温度は, 始め約5 $^{\circ}\text{C}$, 1日後約8 $^{\circ}\text{C}$, 2日後約18 $^{\circ}\text{C}$, 3日後約21 $^{\circ}\text{C}$ であり, 保冷剤の保冷効果がなくなった2日後以降は室内暗所保存と同じように濃度が低下した。

室内開放放置した試料では濃度が急速に低下し, 3日後にはVOCがほとんど揮散した。

ヘッドスペースのある試料の冷蔵庫保存では, 室温暗所保存よりも濃度が低下し, 1日後の濃度の低下が15%であり, 3日後では24%低下した。

特に, 室温状態では1,1-ジクロロエチレン, シス-1,3-ジクロロプロペン及びトランス-1,3-ジクロロプロペンの濃度の低下が大きかった。

以上の結果から, 低温が保たれていれば試料は3日間は保存できるが, サンプルびんにヘッドスペースがあると濃度が低下するため, サンプリングに注意を払う必要がある。

3. 5. 3 高濃度試料の希釈方法

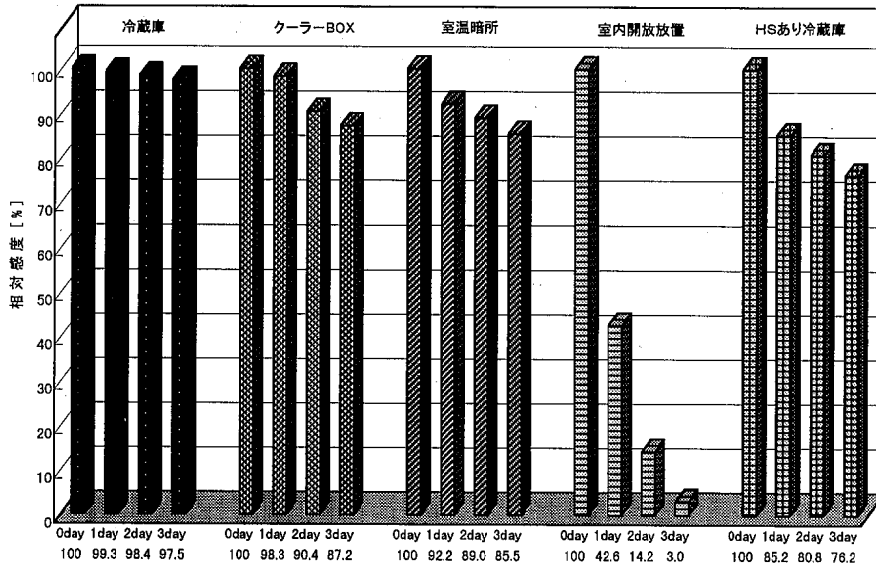


図16 試料の経日変化

エビアン水を用いて $1000\mu\text{g}/\text{l}$ の高濃度試料を調製し、検量線の範囲内にするため2種類の希釈方法で $20\mu\text{g}/\text{l}$ に希釈して検討した。

①試料 10ml を 100ml メスフラスコにとり、エビアン水でメスアップした。その 20ml を 100ml メスフラスコにとって $20\mu\text{g}/\text{l}$ に希釈した。②シリンジで試料 $300\mu\text{l}$ を採取し、エビアン水 14.7ml 入りのバイアル内に直接注入し、 $20\mu\text{g}/\text{l}$ に希釈した。

表5に示したように①の方法では、平均で15.4%の濃度の低下があった。これは、高濃度の試料を段階的に希釈する過程で、VOCが揮散してしまい濃度が低くなったと考えられる。②の方法では、ほとんど濃度の低下はなかった。

高濃度の試料を希釈する場合は、VOCの損失をできるだけ小さくするために、試料を少量で直接希釈する方法が適当である。

4 まとめ

HS-GC/MSによるVOC23成分の分析に関して、前処理、HSオートサンプラーとGC/MS操作・分析法、検量線と再現性及び混合標準溶液・試料の保存性と試料の取扱操作について検討した。

(1)ブランク水としては、エビアン水が最も汚染が少なく最適である。

表5 サンプルの希釈方法における化合物濃度と増減率

No	化合物名	メスフラスコ 段階希釈		バイアル 直接希釈	
		化合物 濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	化合物 濃度 増減率(%)	化合物 濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	化合物 濃度 増減率(%)
1	1,1-ジクロロエチレン	14.6	-26.8	19.3	-3.7
2	ジクロロメタン	17.5	-12.7	20.0	0.0
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	16.1	-19.5	19.8	-0.9
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	17.0	-14.8	20.0	0.0
5	クロロホルム	17.1	-14.3	20.0	0.0
6	1,1,1-トリクロロエタン	15.1	-24.7	19.1	-4.7
7	四塩化炭素	14.1	-29.5	18.7	-6.7
8	ベンゼン	17.1	-14.5	20.3	1.7
9	1,2-ジクロロエタン	18.2	-8.8	20.2	0.8
10	トリクロロエチレン	15.8	-21.0	19.5	-2.6
11	1,2-ジクロロプロパン	17.6	-12.2	20.0	0.0
12	プロモジクロロメタン	17.7	-11.7	20.0	0.0
13	シス-1,3-ジクロロプロパン	17.5	-12.4	19.8	-0.8
14	トルエン	16.9	-15.5	20.2	1.1
15	トランス-1,3-ジクロロプロパン	17.7	-11.5	19.6	-2.0
16	1,1,2-トリクロロエタン	18.2	-8.8	19.8	-0.9
17	テトラクロロエチレン	15.0	-24.9	19.1	-4.4
18	ジプロモクロロメタン	17.9	-10.4	19.7	-1.5
19	m,p-キシレン	17.7	-11.6	20.5	2.6
20					
21	o-キシレン	17.6	-11.8	20.3	1.4
22	プロモホルム	17.9	-10.4	19.4	-3.0
23	p-ジクロロベンゼン	17.6	-11.8	20.2	0.9
	Average	16.9	-15.4	19.8	-0.8

- (2)塩化ナトリウムの添加量が多くなるのに伴って感度は増加するが、試料15mlに対し4.5g添加するのが適当である。
- (3)内標準法では添加操作上の誤差が避けられないので、絶対検量線法の方が適当である。
- (4)加熱温度の上昇に伴って感度は増加するが、20分以降はほぼ同程度の感度である。加熱温度と時間は、60℃と30分が適当である。
- (5)シェイキングすることにより感度は増加する。
- (6)GC初期温度は、ピークの分離の良好さから、40℃が適当である。
- (7)TL 130℃・INJ 150℃で最も感度が良く、それより高い温度では感度が減少する。
- (8)GC注入口圧を高圧注入にしキャリアガスを流量を1.21ml/min(コンスタントフローモード)にする設定が分離や感度が良くなる。
- (9)ヘッドスペース圧力が高くなるのに伴い感度は減少しピークの分離も悪くなるので、6 psiが適当である。
- (10)高濃度試料を繰り返し分析するとMSの感度が減少するので、注意する必要がある。
- (11)ベンゼンと1,2-ジクロロエタン、m-キシレンとp-キシレンとのピークは分離できないが、定量に支障はない。
- (12)検出感度が最も低いプロモホルム0.2 μ g/lでも十分な感度が得られる。
- (13)再現性では1,1-ジクロロエチレン以外は変動係数3.0%以内であり、0.2~50 μ g/lでの直線

性は極めて高く、十分な定量性がある。

- (14)混合標準溶液と試料は低温(約5℃以下)を保つことにより、3日間は保存可能である。
- (15)高濃度の試料を希釈することにより損失を防ぐことができる。

5 文献

- 1) 羽生努：揮発性物質のパーミアンドトラップGC/MS, ぶんせき, 5, 34~41, 1995.
- 2) 市橋啓子・金澤良昭他：質量分析法による飲料水中の揮発性有機化合物の全自動連続測定, 用水と廃水, 37, 455~460, 1995.
- 3) 小西裕絵・森本栄一郎他：来雑物を含む水中の揮発性有機化合物のヘッドスペース法によるガスクロマトグラフ質量分析法, 環境と測定技術, 23, 18~28, 1996.
- 4) 高橋幸治・山本仁史他：事業場排水試料中の揮発性有機化合物の一斉分析, 大阪府公害監視センター所報, 15, 147~167, 1994.
- 5) 富山典孝・河野謙一他：ヘッドスペースGC/MS法による揮発性有機化合物の測定, 宮崎県衛生環境研究所年報, 6, 109~114, 1994.
- 6) 石塚伸一・大久保英樹：ヘッドスペースGC/MS法による水中揮発性有機化合物の一斉分析, 青森県環境保健センター研究報告, 6, 71~78, 1995.

愛媛県地先海域底質中の重金属について

高松公子・進藤三幸*

1 はじめに

環境庁の委託を受け、(社)瀬戸内海環境保全協会並びに瀬戸内海沿岸11府県の公害関係試験研究機関において、昭和56年度から瀬戸内海環境情報基本調査¹⁾、平成3年度から瀬戸内海環境管理基本調査²⁾を実施した。この調査は、瀬戸内海の望ましい環境のあり方を提言していくために、瀬戸内海の底質及び底生生物の実態を調査し、現況を把握するとともに過去の調査結果との比較から、各灘・湾の変化状況についても総合的に解析することを目的としている。平成7年度及び8年度は、両調査で採取、風乾保存された底質試料の重金属濃度を測定し、解析を行った^{3,4)}。今回、これらのデータをもとに愛媛県地先海域の底質中の重金属について解析した結果を述べる。

2 調査方法

調査地点は、図1に示す愛媛県地先海域69地

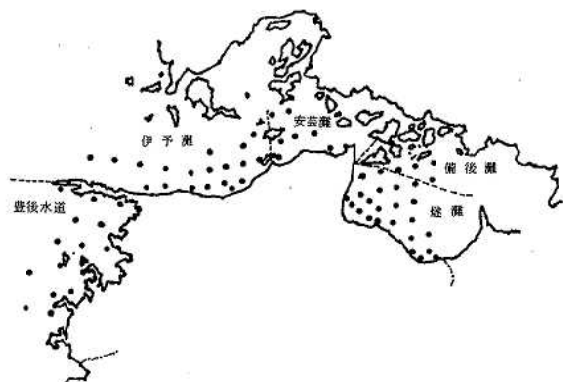


図1 調査地点

点(備後灘5、安芸灘7、燧灘23、伊予灘19、豊後水道15)である。環境情報基本調査及び環境管理基本調査で、それぞれ採取、風乾保存された表層泥0~2cm層を底質試料とし、重金属5元素(Cd, Pb, Cu, Zn, Mn)の濃度を底質調査方法⁵⁾に基づき測定した。底質の採取時期は、表1に示すとおりである。

表1 海域ごとの調査期間

海 域	環境情報基本調査	環境管理基本調査
備 後 灘	S59.7.28 ~ 8.6	H4.8.13 ~ 8.23
安 芸 灘	S59.8.6 ~ 8.12	H6.8.11 ~ 8.15
燧 灘	S56.8.5 ~ 8.10	H3.8.19 ~ 8.30
伊 予 灘	S58.7.20 ~ 8.10	H5.8.11 ~ 8.25
豊後水道	S60.7.30 ~ 8.11	H4.8.25 ~ 8.30

3 結果及び考察

愛媛県地先海域における底質重金属の濃度分布を図2に示す。Cd, Pb, Cu, Zn, Mnの5元素の分布とも、備後灘、燧灘に高濃度域がみられ、砂質物が広く分布する安芸灘、伊予灘、豊後水道は比較的低濃度であった。Mnの分布は、沿岸部の一部に低濃度域、沖合部に高濃度域が点在し、他の4元素とは異なる分布がみられた。Mnは夏季の底層水の貧酸素化によって、底質から多量に溶出することが報告されており⁶⁾、沿岸部の低濃度はその影響と考えられる。また、Cd, Cu, Mnは環境情報基本調査から約10年経過後の環境管理基本調査で顕著な減少がみられたが、Znの濃度分布はほとんど変化がみられなかった。

環境情報基本調査と環境管理基本調査で、採

* 愛媛県環境局環境保全課

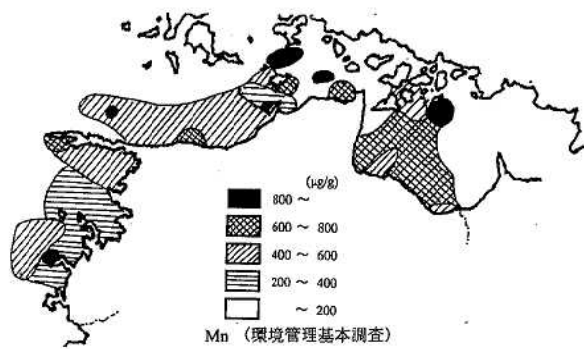
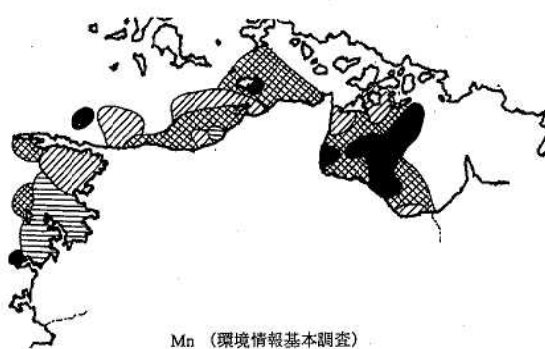
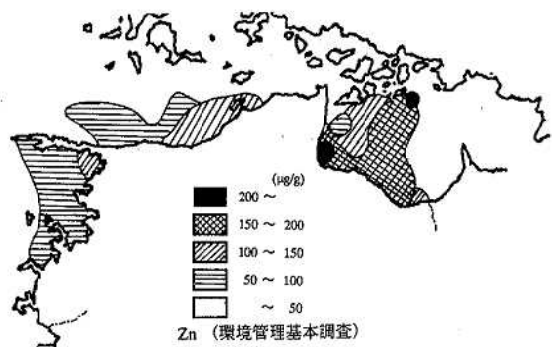
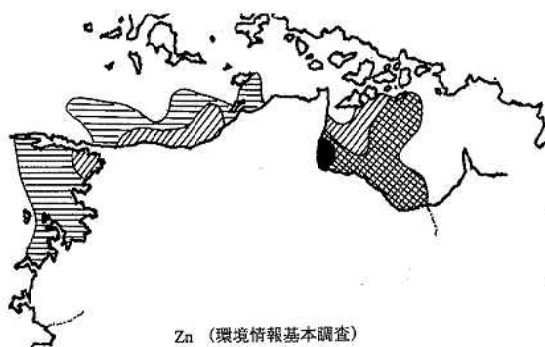
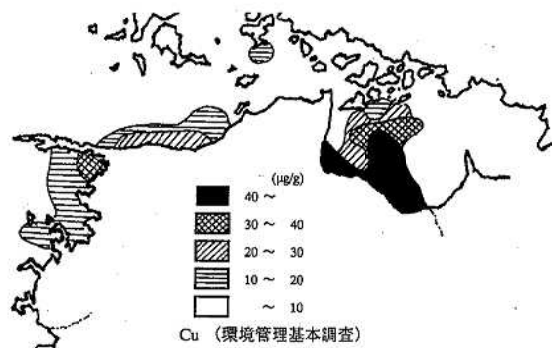
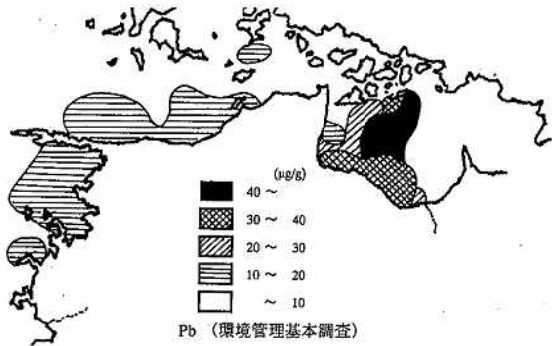
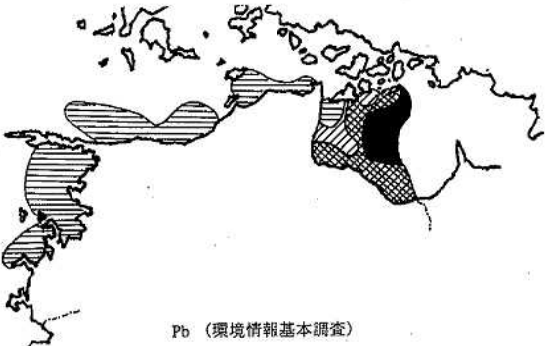
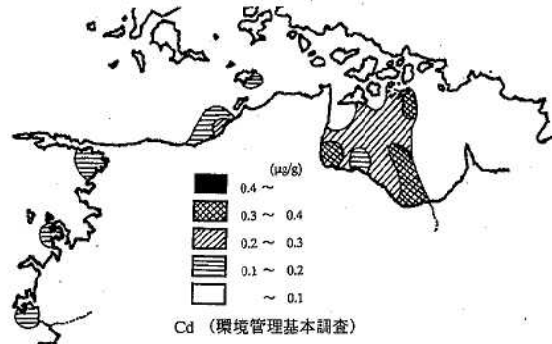


図2 底質重金属の濃度分布

表2 底質重金属濃度の基本統計量

(n=63)

	Cd		Pb		Cu		Zn		Mn	
	環境情報 基本調査	環境管理 基本調査	環境情報 基本調査	環境管理 基本調査	環境情報 基本調査	環境管理 基本調査	環境情報 基本調査	環境管理 基本調査	環境情報 基本調査	環境管理 基本調査
最大値	0.58	0.38	52.2	47.0	139	129	203	237	1239	1126
最小値	<0.05	<0.05	5.72	1.43	2.81	1.29	22.7	9.38	244	159
平均値	0.180	0.153	21.96	20.44	29.59	27.54	111.3	111.1	659.9	582.7
標準偏差	0.138	0.112	13.80	12.24	28.80	26.29	55.33	54.92	222.3	185.5

(単位: $\mu\text{g/g}$)

表3 平均値の差の検定

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
t 値	3.544**	4.073**	3.093**	0.117	3.177**

t(62,0.01)=2.657, t(62,0.05)=1.999

** : p<0.01

泥地点が同一の63地点における基本統計量を表2に示す。環境管理基本調査における底質重金属調査と同様にCd濃度が $0.05\mu\text{g/g}$ 未満については $0.01\mu\text{g/g}$ として統計値を算出した。環境情報基本調査と環境管理基本調査の底質重金属濃度の平均値の差の検定結果を表3に示す。環境情報基本調査から環境管理基本調査の約10年間経過で、Cd、Pb、Cu、Mnは1%の危険率で有意な減少が認められたが、Znには有意差が認められなかった。

各元素について、環境情報基本調査における濃度をx軸に、環境管理基本調査における濃度をy軸にとり、描いた散布図を図3に示す。図中の網掛け領域にある点が濃度が減少した地点である。特にCdは、高濃度であった地点の濃度減少が多くみられた。また、環境情報基本調査と環境管理基本調査の間には、5元素とも1%の危険率で正の相関があるが、特に、Cd、Pb、Cu、Znの4元素は強い正の相関がみられた。

重金属相互の関係を表4に示す。環境情報

表4 重金属相互の関係

環境情報基本調査 (n=69)

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
Cd	1				
Pb	0.7515 **	1			
Cu	0.7618 **	0.7568 **	1		
Zn	0.8921 **	0.9006 **	0.8686 **	1	
Mn	0.3526 **	0.6331 **	0.3813 **	0.5119 **	1

環境管理基本調査 (n=68)

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
Cd	1				
Pb	0.8470 **	1			
Cu	0.7493 **	0.7889 **	1		
Zn	0.8858 **	0.9300 **	0.8244 **	1	
Mn	0.2983 *	0.4173 **	0.2087	0.4044 **	1

** : p<0.01, * : p<0.05

環セ第32号

平成10年3月26日

各 位

愛媛県環境保全センター所長

愛媛県環境保全センター所報第18号の
送付について

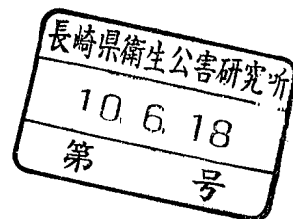
時下、ますますご清祥のこととお喜び申し上げます。

この度、所報第18号を作成しましたので、お送りします。

ご高覧のうえ、今後とも一層のご指導を賜りますようお願い申し上げます。

なお、環境保全センターは、平成10年4月1日より愛媛県の組織改正に伴い、「愛媛県立衛生環境研究所」に変更される予定です。

今後とも従来同様ご指導、ご支援のほどよろしくお願い致します。



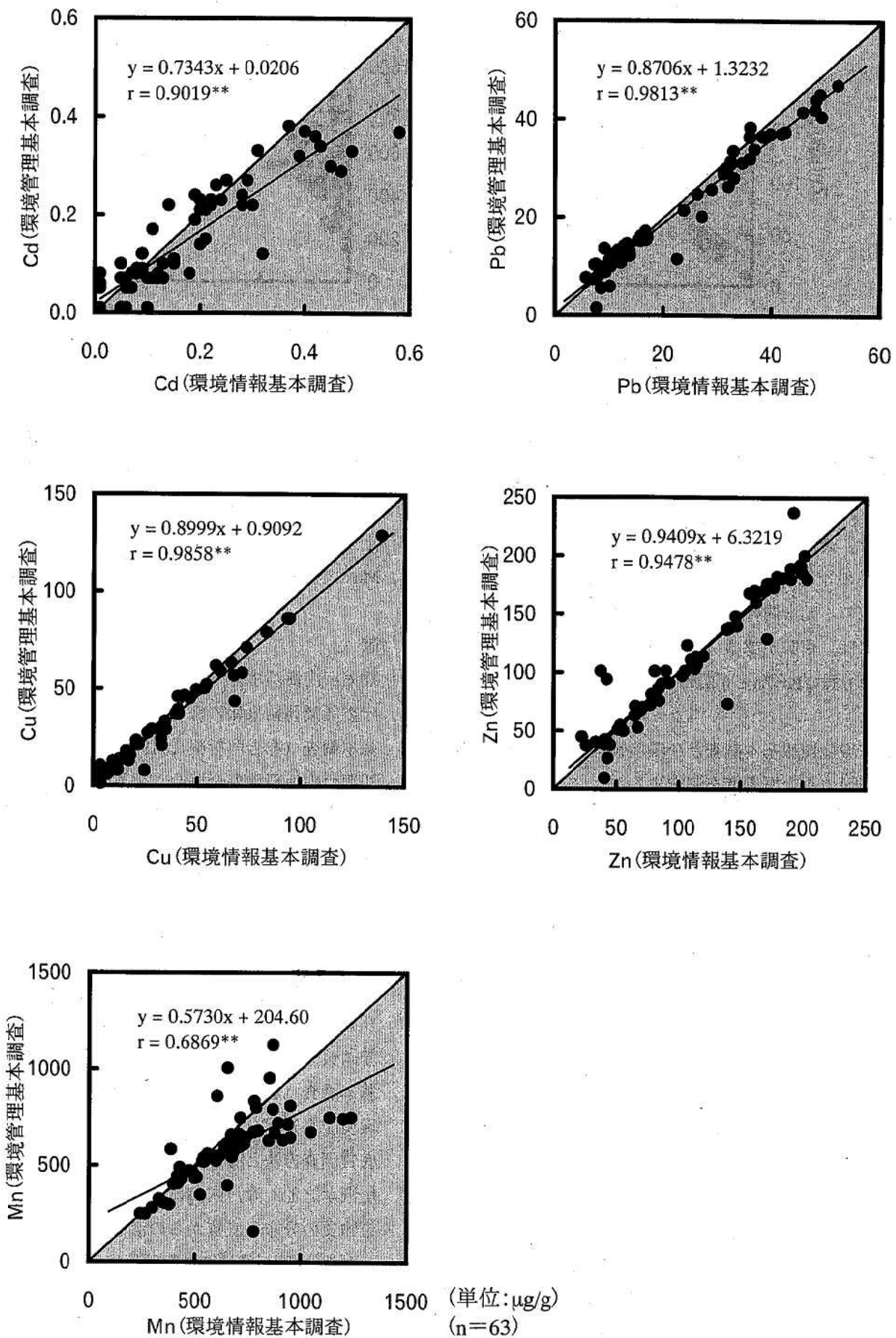


図3 環境情報基本調査と環境管理基本調査における底質重金属濃度の相互関係

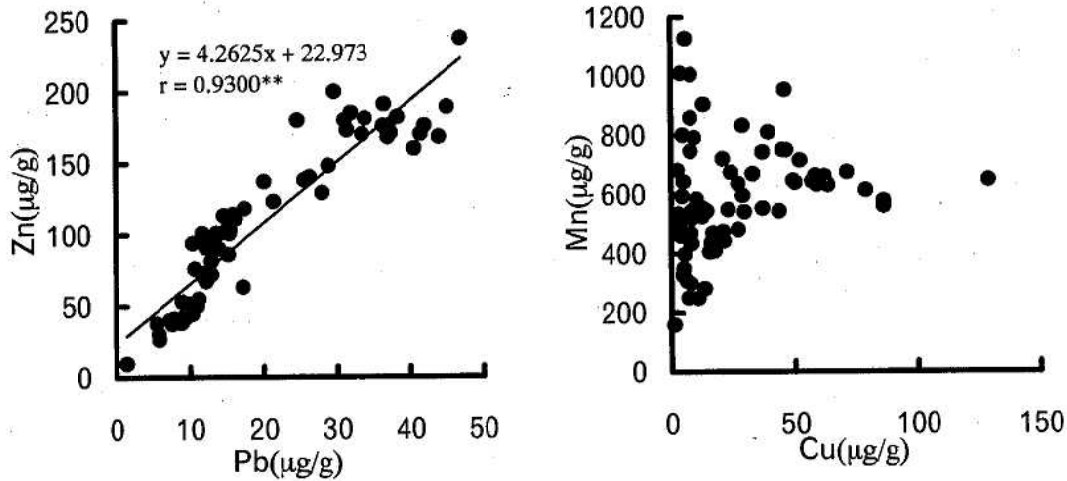


図4 重金属相互の関係 (環境管理基本調査)

基本調査ではいずれも1%の危険率で正の相関がみられた。そのうちPb-Znの相関がもっとも強く、Mnとその他の4元素間の相関はやや弱かった。環境管理基本調査においても、Cd、Pb、Cu、Znの4元素相互の相関は強かったが、Mnとその他の4元素間の相関係数は低く、Cu-Mnにおいては、相関が認められなかった。図4に相関の最も強いPb-Znと相関のなかったCu-Mnの例を示す。

環境情報基本調査及び環境管理基本調査の表層泥の重金属濃度を測定することによって、約10年間経過の重金属汚染状況を把握することができた。燧灘では、環境情報基本調査の柱状泥サンプル(0~200cm)の重金属濃度を測定し、長期的な重金属堆積度を明らかにしている⁷⁾。今後、他の灘・湾においても柱状泥の重金属濃度を測定し、解析することは、汚染の歴史を解明する上で貴重なことと思われる。

4 まとめ

愛媛県地先海域の底質重金属について解析した結果、次のことがわかった。

- 1) Cd、Pb、Cu、Zn、Mnの5元素の分布とも、備後灘、燧灘に高濃度域がみられ、安芸灘、伊予灘、豊後水道は比較的低濃度であった。
- 2) 環境情報基本調査から環境管理基本調査の約10年経過で、Cd、Pb、Cu、Mnは有意な減少がみられたが、Znでは有意差はみられなかった。

- 3) 環境情報基本調査と環境管理基本調査の間には、5元素とも正の相関があり、特にCd、Pb、Cu、Znの4元素には強い正の相関がみられた。
- 4) 重金属相互の関係は、Pb-Znの相関が最も強く、Mnとその他の4元素間の相関は弱かった。

文献

- 1) (社)瀬戸内海環境保全協会：昭和62年度環境庁委託業務結果報告書 瀬戸内海環境情報基本調査(総合解析編)，1988。
- 2) (社)瀬戸内海環境保全協会：平成8年度環境庁請負業務結果報告書 平成8年度瀬戸内海環境管理基本調査(総合解析編)，1998。
- 3) (社)瀬戸内海環境保全協会：平成7年度環境庁委託業務結果報告書 瀬戸内海環境管理基本調査—播磨灘・燧灘底質重金属— 瀬戸内海全域結果集—，1997。
- 4) (社)瀬戸内海環境保全協会：平成8年度環境庁請負業務結果報告書 瀬戸内海環境管理基本調査(底質重金属解析編)，1998。
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編：「改訂版底質調査方法とその解説」，丸善，1988。
- 6) 塩沢孝之他：瀬戸内海における海水中の汚染物質の分布と底質からの溶出Ⅱ。マンガンと鉄，中国工業技術試験所報告，21，45~61，1984。
- 7) 進藤三幸他：燧灘底質中の重金属について，全国公害研会誌，22，19~24，1997。

環境放射線等調査結果に関するリレーショナルデータベースの構築

二宮 久・安井正良・山本英夫・余田幸作・二宮千秋・安部暢哉

1 はじめに

当センターでは、昭和52年の伊方原子力発電所の運転開始に先立ち、昭和50年度から同発電所周辺で環境放射線等の事前調査を開始し、その後も現在まで、継続して周辺監視調査を実施している。その結果については、四半期毎に速報として公表されるとともに、調査結果に基づく被曝線量評価等を含めて、年報として公表されてきた。これまで、この調査により蓄積されてきたデータは、膨大な数に上っている。

一方、毎年新たに得られる調査結果の評価や行政からの検討依頼等の多くのケースにおいては、この蓄積データの中から、特定の条件を満たすデータを抽出し、その組の統計値等を正確かつ迅速に算出することが要求される。

これまで、このような要求に対しては、年報又は各調査項目毎の個別のデータベースを基に対応していたが、より高度な検索条件にも対応できるよう、過去の調査結果全体に対するリレーショナルデータベースを構築したので、紹介する。

2 構築理念

データベース構築に当たっては、以下の点を基本理念とした。

- 1) 報告書記載データのデータベース構築を当面の目標とする。
- 2) 基本テーブルは、各調査項目毎に1テーブルとする。その構成は、放射線調査及び放射能連続測定については、ある場におけるある測定

器による一定期間の測定により得られるデータを1レコードとし、放射能調査（連続測定を除く）については、ある試料のある測定器による1回の測定により得られるデータを1レコードとする。

3) 放射線調査における測定地点及び放射能調査における採取地点は、ほとんどが定点であるため、基本テーブルの各レコード中に重複して含まれることになる。そこで、地点テーブルは、別に構築し、各調査結果の基本テーブルとは、地点コードにより結合することとする。

4) 放射能調査における調査試料についても、ほぼ一定の試料種が調査対象である。そこで、試料種テーブルは、別に構築し、さらに、個々の試料については、試料種コード、採取地点、採取時等から成る試料テーブルを作成することとする。この試料テーブルと各調査結果の基本テーブルとは、試料コードにより結合することとする。

3 データベースの構築

3. 1. 基本テーブルの構造

各調査項目の基本テーブル構造を表1～2に示す。

表1 環境放射線調査結果データベースの基本テーブル構造

報告書での項目名	テーブル名	フィールド構成									
積算線量 (TLD)	TLD	地点コード	測定時 (年度・季)	積算線量			積算線量 単位 コード				
線量率 (連続測定)	モニタリングステーション (2" φ×2" NaI (TI) シンチレーション検出器)	NaI2cyl	地点 コード	測定時 (年度・月)	最高 線量率	最低 線量率	平均 線量率	線量率 単位 コード			
	モニタリングポスト (加圧型電離箱検出器)	HPICc	地点 コード	測定時 (年度・季)	最高 線量率	最低 線量率	平均 線量率	線量率 単位 コード			
線量率 (定期測定)	球形3" φNaI (TI) シンチレーション検出器	NaI3sph	地点 コード	測定時	測定時間	γ線 線量率	宇宙線 線量率	総 線量率	線量率 単位 コード	平均γ線 線束係数	線束係数 単位 コード
	加圧型電離箱検出器	HPIC	地点 コード	測定時	測定時間	最高 線量率	最低 線量率	平均 線量率	線量率 単位 コード		
	1" φ1" NaI (TI) シンチレーション検出器	NaI1cyl	地点 コード	測定時		γ線 線量率			線量率 単位 コード		
	有機シンチレーション 検出器	Org	地点 コード	測定時		線量率			線量率 単位 コード		
	高純度Ge 半導体検出器	Geinsitu	地点 コード	測定時		U系列寄与 線量率	Th系列寄与 線量率	⁴⁰ K寄与 線量率	¹³⁷ Cs寄与 線量率	γ線 線量率	線量率 単位 コード
	3" φ×3" NaI (TI) シンチレーション検出器	NaI3cyl	地点 コード	測定時		γ線 線量率					線量率 単位 コード

表2 環境放射能調査結果データベースの基本テーブル構造

報告書での項目名	テーブル名	フィールド構成									
大気浮遊塵 (連続測定)	全α放射能	DustGa	地点 コード	測定時 (年度・月)	最高 放射能濃度	最低 放射能濃度	平均 放射能濃度	放射能濃度 単位 コード			
	全β放射能	DustGb	地点 コード	測定時 (年度・月)	最高 放射能濃度	最低 放射能濃度	平均 放射能濃度	放射能濃度 単位 コード			
	全β放射能	Gb	試料 コード	測定時	放射能濃度			放射能濃度 単位 コード			
環境試料	核種分析 (Ge半導体検出器による機器分析)	Ge	試料 コード	測定時	⁷ Be 放射能濃度	⁷ Be 放射能濃度 誤差	⁴⁰ K 放射能濃度	⁴⁰ K 放射能濃度 誤差	放射能濃度 単位 コード
		³ H	H3	試料 コード	測定時	³ H 放射能濃度	³ H 放射能濃度 誤差				放射能濃度 単位 コード
	核種分析 (放射化学分析等)	⁹⁰ Sr	Sr90	試料 コード	測定時	⁹⁰ Sr 放射能濃度	⁹⁰ Sr 放射能濃度 誤差				放射能濃度 単位 コード
		Pu	Pu	試料 コード	測定時	²³⁸ Pu 放射能濃度	²³⁸ Pu 放射能濃度 誤差	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 放射能濃度	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu 放射能濃度 誤差		放射能濃度 単位 コード

3. 2. 地点テーブルの構造

調査地点名については、報告書上、同一の名称が用いられている場合でも、調査項目によって、厳密な測定位置、測定範囲等が異なる点を考慮し、積算線量測定、連続測定、間欠測定及び放射能調査を区別することとした。地点テーブルの抜粋を表3に示した。

表3 地点テーブル (抜粋)

地点コード	市町村	地名	備考
TLD01	松山市	愛媛県環境安全センター	
.....	XXXX年XX月XX日地点変更
TLD31	宇和町	伊之町	
FDX1	伊方町	丸野町公園	愛媛県モニタリングステーション
FDX2	伊方町	橋本	
FDX3	伊方町	丸町	愛媛県のモニタリングポスト
SVY1	松山市	愛媛県環境安全センター	
SVY8	八幡浜市	松柏	
SMP1	松山市	愛媛県環境安全センター	

3. 3. 試料テーブルの構造

試料種については、表4のとおり一意の試料種コードを割り当てて、テーブルを構築した。

その場合に、報告書上同じ名称が用いられていても、同一の試料種とは考えられないものは、別コードとして区分した。

表4 試料種テーブル (抜粋)

試料種コード	試料名コード	試料名英文	試料分類	試料名	試料部位コード	試料部位英文	試料部位
ADA	AD	Airborne Dust	大気浮遊塵	大気浮遊塵	A	All	
F1E	F1	Fish1	魚類	めばる	E	Eatable	可食部
F1U	F1	Fish1	魚類	めばる	U	Uneatable	可食部外
F2E	F2	Fish1	魚類	かさご	E	Eatable	可食部
F2U	F2	Fish1	魚類	かさご	U	Uneatable	可食部外
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
I1F	I1	Invertebrate1	無脊椎動物	なまこ	F	Flesh	
I2F	I2	Invertebrate2	無脊椎動物	うに	F	Flesh	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
LST	LS	Land Soil	土壌	土壌	T	Top Soil	
LWA	LW	Land Water	陸水	河川水	A	All	
ORE	OR	Orange	農産食品	みかん	E	Eatable	可食部
ORP	OR	Orange	農産食品	みかん	P	Peel	表皮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

さらに、試料については、個々に一意の試料種コードを割り当て、表5に例示したとおり、試

料種コード等から成るテーブルを構築した。

表5 試料テーブル (例)

試料コード	試料種コード	採取地点コード	採取開始時	採取終了時
ADA01-970112	ADA	SMP01	1997/01/12	1997/01/13
F1E25-970212	F1E	SMP25	1997/02/12	1997/02/12
F1U25-970212	F1U	SMP25	1997/02/12	1997/02/12
I1F25-970213	I1F	SMP25	1997/02/13	1997/02/13
LST11-970612	LST	SMP11	1997/06/12	1997/06/12
LWA14-970612	LWA	SMP14	1997/06/12	1997/06/12
ORE36-971112	ORE	SMP36	1997/11/12	1997/11/12
ORP36-971112	ORP	SMP36	1997/11/12	1997/11/12
RFA11-971201	RFA	SMP11	1997/11/01	1997/12/01
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

4 利用例

4. 1. 測定場の環境変化に起因する放射線量率の変動

データベースから、定点における球形NaIシンチレーションスペクトロメータによるガンマ線線量率及び宇宙線線量率の測定値を抽出し、その年平均値の変動を標準偏差とともに図1に示した。九町小学校グラウンドでは、1993年度にγ線線量率が大きく変動しており、その前後で

段差が生じている。これは、グラウンド工事のために、測定点の移動を余儀なくされたこと、また、同工事により新たな土壌が搬入されたことに起因する。このような環境変化のない他の2地点では、ほぼ一定値で推移している。

一方、宇宙線線量率には経年変動はみられないが、常に四電モニタリングステーションの測定値が他の2地点より若干高くなっている。これは、同地点が時に位置しており、最も標高が

高いことによると考えられる。

近の環境変化や一定の傾向を把握し、その原因

このように、経時変化を追うことにより、付

を検討することができる。

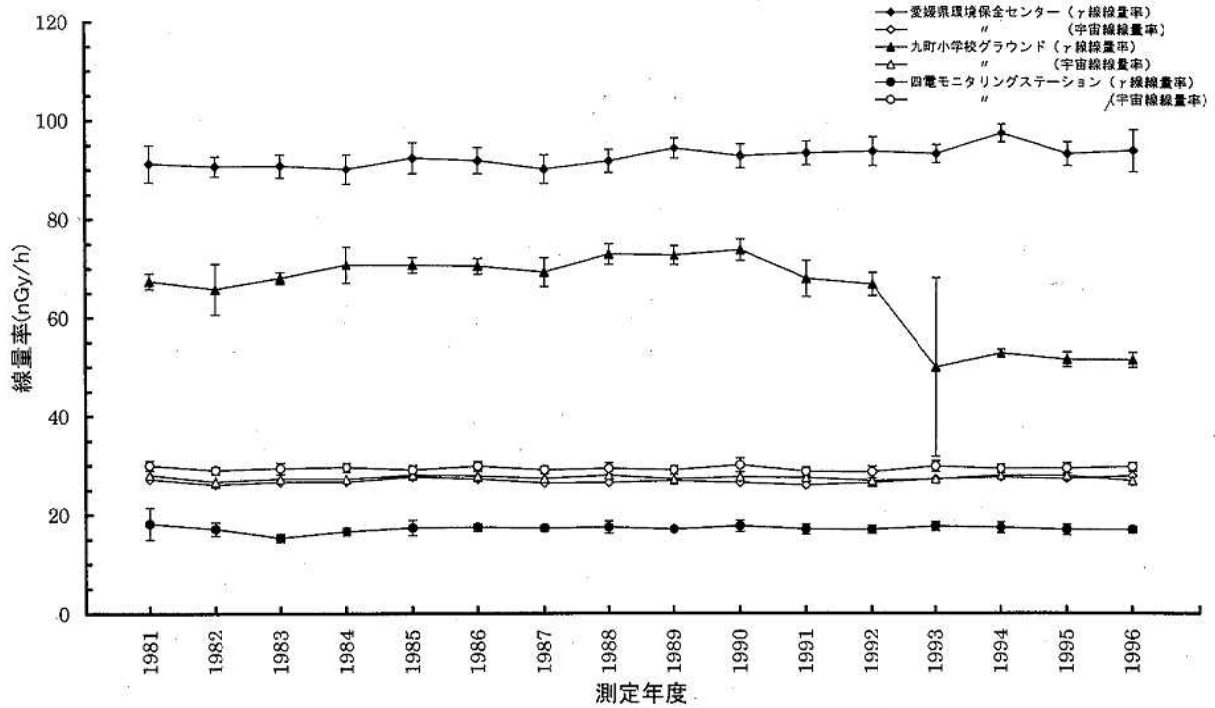


図1 測定場の環境変化に起因する放射線量率の変動

4. 2. 放射線量率の季節変動

ータを抽出し、月別に平均を求めて、同期間の

データベースから、1981~1996年度の連続モニタによる月間の最高、最低及び平均線量率デ

平均月間降雨量とともに、図2に示した。

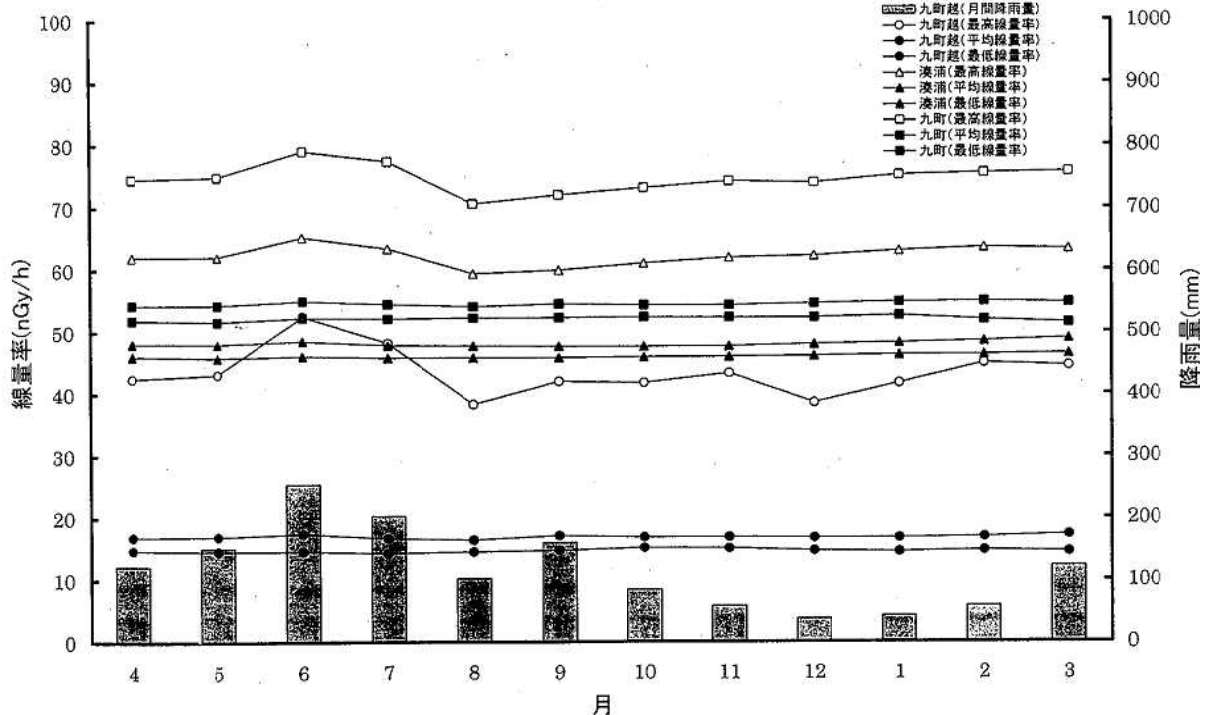


図2 放射線量率の季節変動

3地点とも、平均線量率、最低線量率には、季節変動はほとんどみられず、一年を通じて、ほぼ一定値で推移している。

一方、最高線量率は、3地点とも6月に最も高い値を示しており、梅雨期の強い降雨による線量上昇と考えられる。逆に最も低いのは8月であるが、8月は他の月と比べて特に降雨量が少ないわけではない。これは、8月に南方からの季節風が卓越し、ラドン濃度の低い海上空気が流入してくるため、降雨時の線量増加が小さ

いものと推定される。

このように、前項のような単純な経時変化だけではなく、季節変動等についても検討することができる。

4. 3. 放射能濃度の経年変化の試料種による違い

本調査により継続的に検出されている人工放射性核種としては、 ^{137}Cs が代表的である。データベースから、比較的周辺の状況変化が少ない地点について、降下物、陸土(表層土)、海水(表

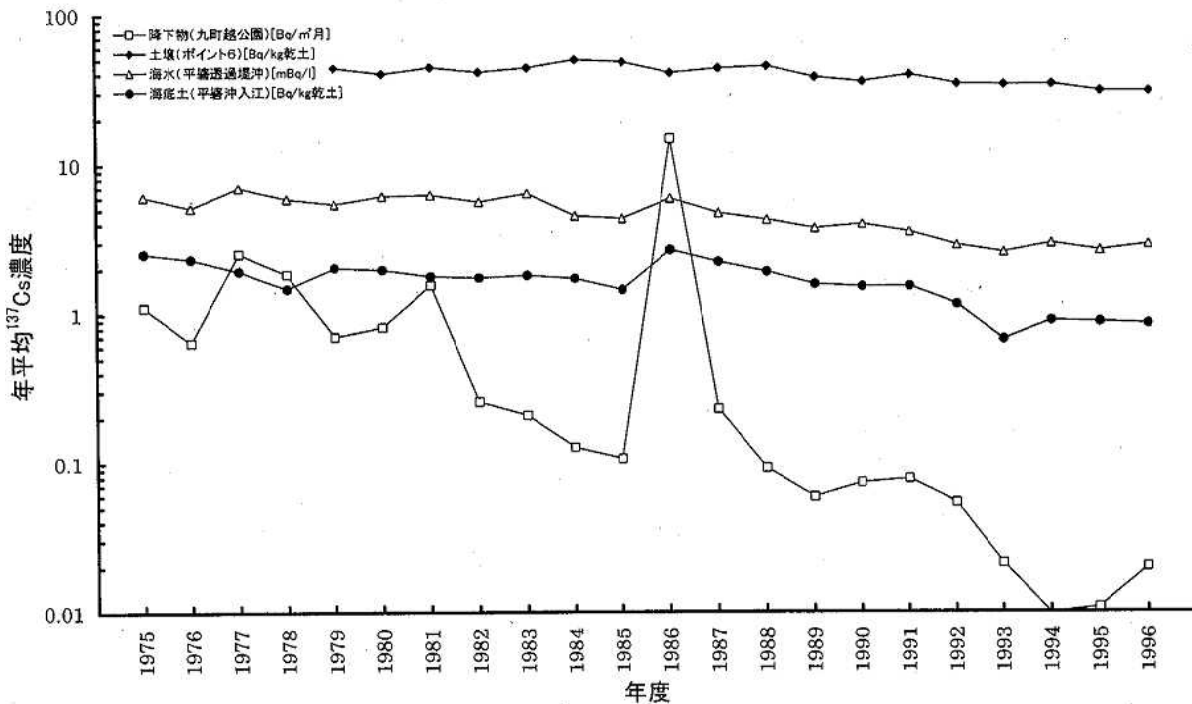


図3 ^{137}Cs 濃度の経年変化

面水)及び海底土(表層土)の ^{137}Cs 濃度データを抽出し、その年平均値の経年変化を図3に示した。

^{137}Cs は、主として大気圏内核実験により供給されたものであるため、降下物では、核実験及びチェルノブイル原発事故に対応して急峻な変動を示している。一方、陸土は、降下してきた ^{137}Cs を吸着し、容易に脱着しないため、緩慢な変動を示している。

新たな大気圏内核実験が行われなくなった1982年度から1996年度までのデータをもとに実効半減期を試算すると、陸土が約23年となり、物理

的半減期(30年)に最も近く、以下、海水が約12年、海底土が約10年であった。降下物については、チェルノブイル事故により一時的に急昇した1986年度のデータを除外すると、約3.2年となる。実効半減期の短い試料ほど、 ^{137}Cs が速やかに系外に移行するものと考えられる。

このような解析は、多年に亘るデータの蓄積があつて可能となるものである。

4. 4. 放射能降下量の季節変動

データベースから、1981~1996年度の降下物中の ^7Be データを抽出し、月別に平均を求めて、同期間の平均月間降雨量とともに、図4に示した。

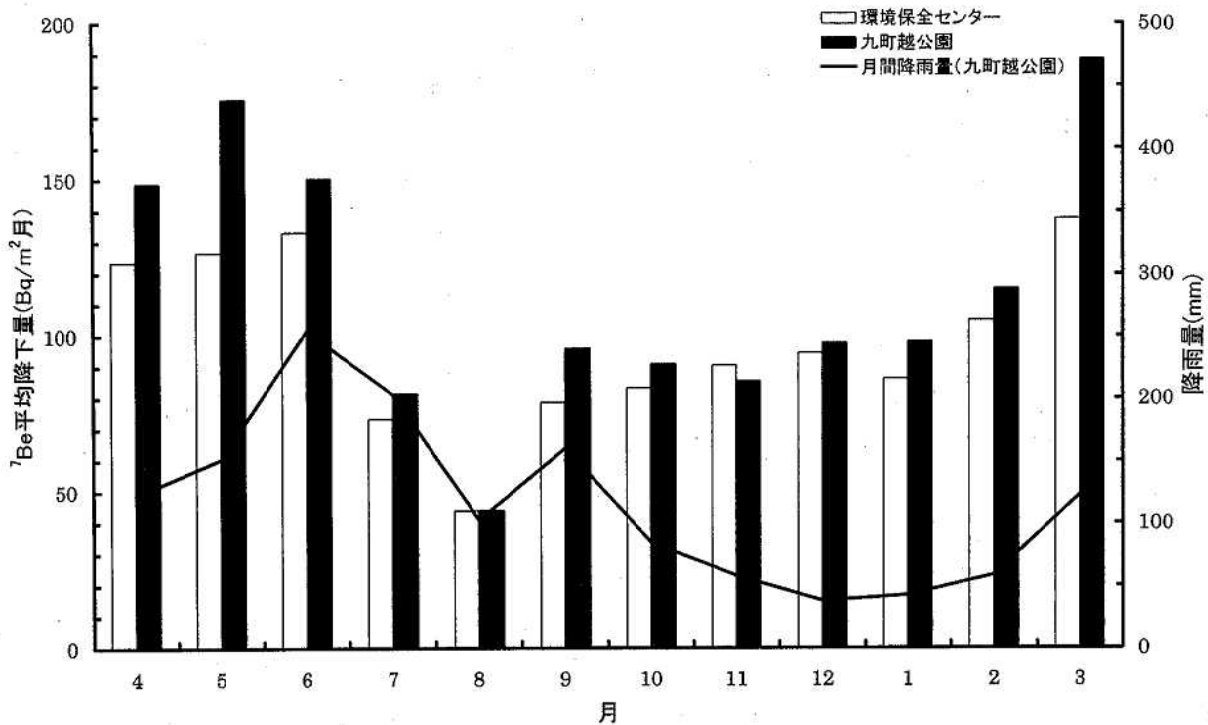


図4 ^7Be 降下量の季節変動

^7Be は、主に宇宙線と大気中窒素との核反応により生成する核種であるため、その降下量は、圏界面が不安定となる春期に極大を示しており、降雨量が最大となる6月まで比較的大きい値を示している。

4. 5. 放射能濃度比の試料種による違い

データベースから、1977~1996年度の同一試料に対する ^{137}Cs 及び ^{90}Sr の分析結果を抽出し、両核種とも検出された場合の $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比を求めて、試料種別に図5に示した。

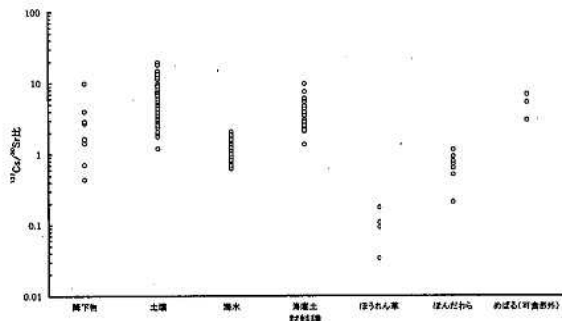


図5 試料種による $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 比の違い

降下物及び海水では、1前後の値となっているが、土壌、海底土では1より大きい値が多く、ほうれん草、ほんだわらでは1より小さい値が多く出現している。核実験による生成比は、約1.5であることが知られており、両元素の被吸着力、生物濃縮率等の違いから、このような差が

生じたものと推定される。

このように、異なる項目の調査結果から、同一試料に関するデータを抽出し、解析に供することも可能となる。

5 おわりに

これまでの単票イメージのデータベースから、総合的なりレシヨナルデータベースとすることで、多様な解析が容易になるとともに、報告書等の作成においても、より正確かつ迅速に対応することが可能となった。

今後、このデータベースを維持、拡充していくうえで、以下の点が課題であると考えている。

- 1) データベースは、データの蓄積があつて生きてくるものであるから、毎年継続して追加データを入力していくことが重要である。特に、データの正確さは厳格に維持されなければならない、入力データの確認には万全を期すべきである。
- 2) データベースの範囲を、当面報告書記載データのみとしたが、さらに高度な解析を行うためには、基礎となるデータ、例えば気象データ、灰分率等の試料に関するデータ、 γ 線スペクトル、テレメータ収集データ等の

データベース化も検討していく必要がある。

- 3) (財)日本分析センターで全国の放射能調査結果を集約したデータベースシステムが整備中であるが、本データベースは、当センターのローカルなデータベースとして、その

利用の簡便さ、操作の柔軟性等の点で価値があり、外部システムへのデータ提供の原簿としても、並行して維持していくことが望ましいと考えている。

自然放射線の線量率分布について (第2報)

二宮千秋・安井正良・山本英夫・余田幸作・二宮 久・安部暢哉

1 はじめに

本県では、原子力に関する広報活動の一環として、身近な地域の自然放射線を様々な角度から調査し、紹介してきた。

平成8年度からは、自然放射線の線量率が狭い範囲でも多様に変動している実態を明らかにするため、地域において知名度の高い公共施設等を対象に自然放射線を調査しており、伊方町内の調査結果を前報¹⁾で報告した。

平成9年度は、伊方町周辺の2市3町の施設

について同様の調査を行ったので、そのうち代表的な3ヶ所の事例について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

平成9年6月～11月

2.2 調査対象施設

三崎町総合体育館(三崎町)、八幡神社(瀬戸町)、北浜公園(八幡浜市)の3ヶ所について調査した(図1)。



図1 調査地点図

2. 3 調査方法

前報と同様に、球形3" ϕ NaI (T1) シンチレーション検出器を用いて100秒間測定し、得られたデータをピールオフ法²⁾並びに連立方程式法³⁾により解析して、 γ 線線量率及び宇宙線線量率並びに自然放射性核種別線量率を算出した。

3 結果及び考察

3. 1 三崎町総合体育館

三崎町総合体育館及び周辺の見取り図を図2に、調査結果を表1及び図3に示した。

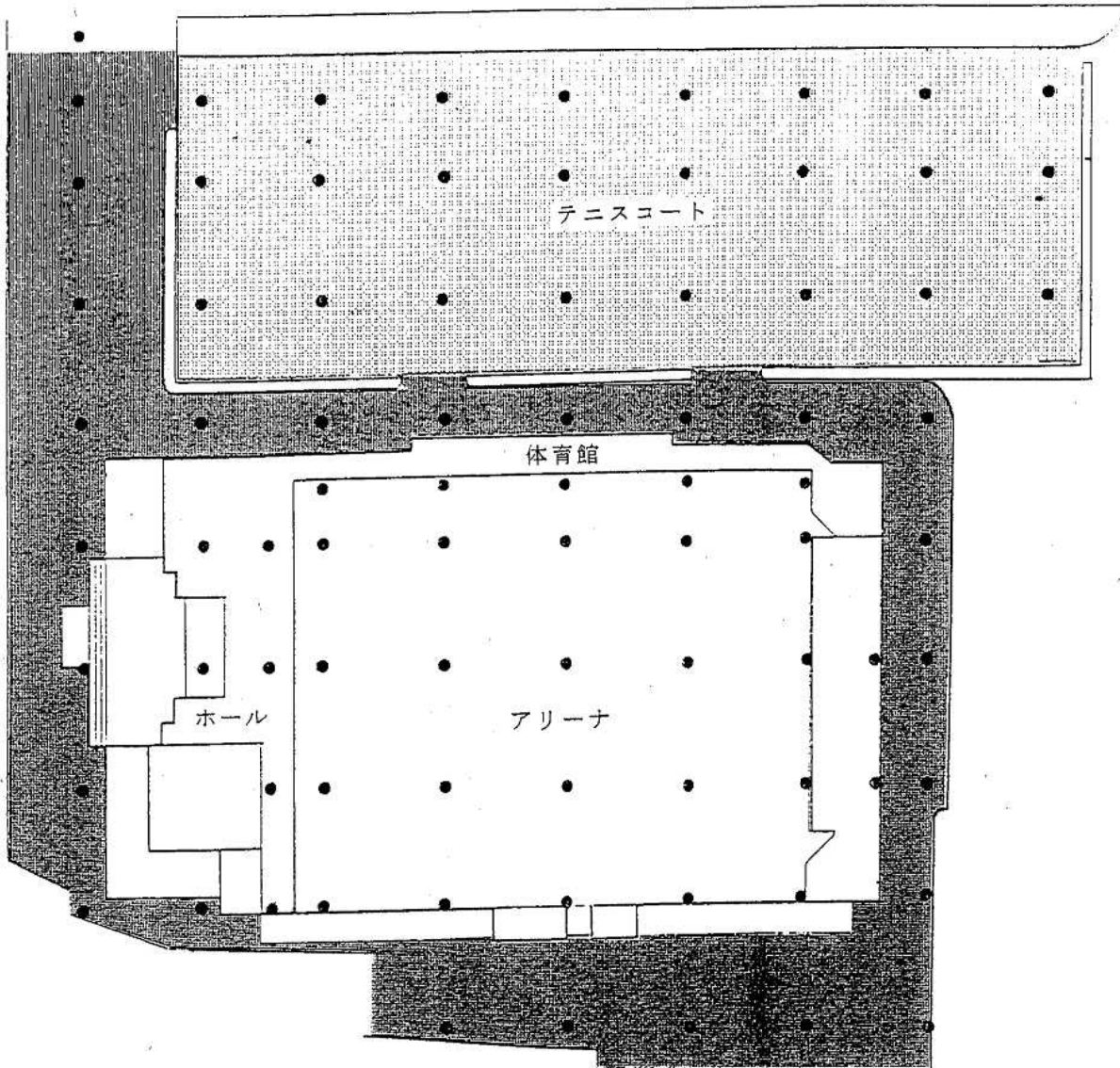


図2 三崎町総合体育館及び周辺

表1 三崎町総合体育館調査結果

区分	測定地点数	γ 線線量率 (nGy/h)		宇宙線線量率 (nGy/h)		寄与割合 (%)		
		平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値		平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値		U系列	Th系列	K-40
体育館	33	16.6 ± 4.1 13.3 34.2		23.1 ± 3.3 17.0 32.1		28.5	32.1	39.3
内	アリーナ	15.3 ± 1.7 13.3 21.0		23.6 ± 3.3 17.9 32.1		29.2	31.5	39.3
		22.0 ± 5.9 16.9 34.2		20.6 ± 2.2 17.0 23.6		26.6	33.9	39.5
駅	6							
体育館周辺	55	37.0 ± 21.9 12.8 72.4		26.0 ± 3.1 18.5 31.8		15.6	34.7	49.7
内	通路・駐車場等	18.4 ± 2.1 12.8 25.2		25.0 ± 3.3 18.5 31.8		22.9	31.5	45.5
		61.0 ± 7.4 49.4 72.4		27.2 ± 2.5 23.1 31.2		13.0	35.9	51.1
駅	24							

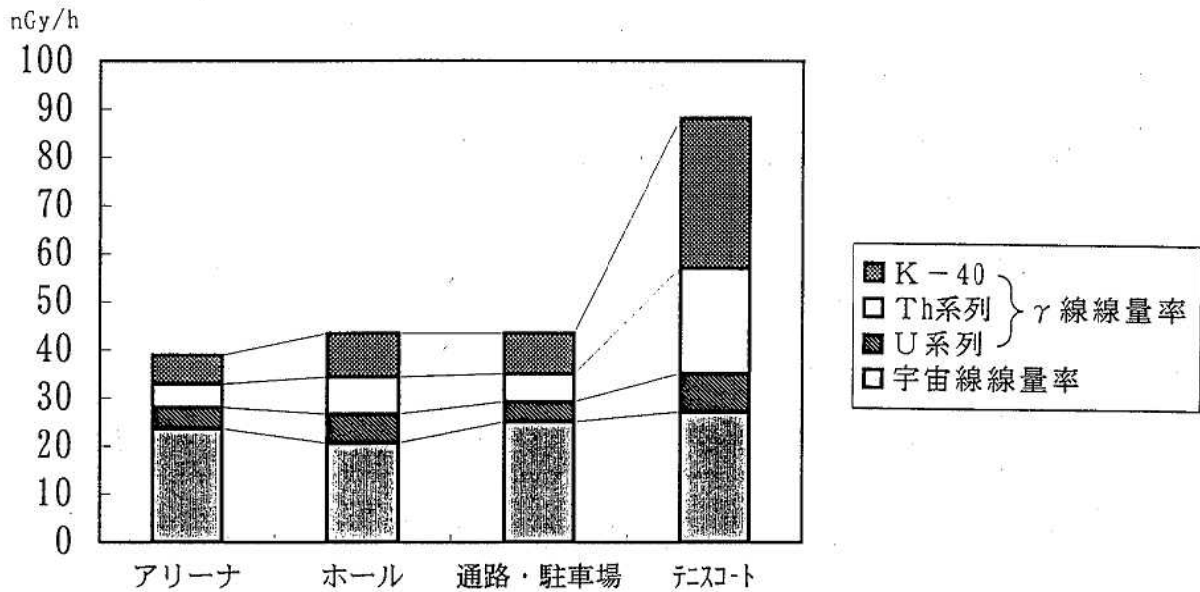


図3 三崎町総合体育館及び周辺の自然放射線線量率

γ線線量率については、体育館では13.3~34.2 nGy/h、平均値は16.6nGy/hで、アリーナに比べホールの線量率が若干高めではあるものの大きな差は認められなかった。一方、体育館周辺では、通路・駐車場等は平均値で18.4nGy/hと館内と同レベルであったが、テニスコートは61.0nGy/hとかなり高い値であった。テニスコートには、表面整備に真砂土（花崗岩質）が使用されており、その影響であると思われる。

ちなみに、通路・駐車場等の表面はコンクリートもしくはアスファルト舗装であった。土壌からの放射線の主要な寄与は、土壌密度1.6g/cm³として深さにすると約30cm程度と推定されているため⁴⁾、土壌表面の状態により線量率は大きく変動する。

また、γ線の自然放射性核種別の寄与割合を見ると、テニスコートで特にU系列が低くK-40が高くなっている。これは、昨年度調査した九町小学校グラウンド（真砂土使用）の結果と酷似しており、表面整備に使用された土質によるものと思われる。

宇宙線線量率については体育館の内外で大差なく、建材等による遮蔽効果は認められなかった。一般に木材や新建材等の軽い建材は、コンクリート等の重い建材に比べ遮蔽能力が小さい⁵⁾と言われている。今回の測定結果もそのためであろう。

3.2 八幡神社

八幡神社の見取り図を図4に、調査結果を表2に示した。

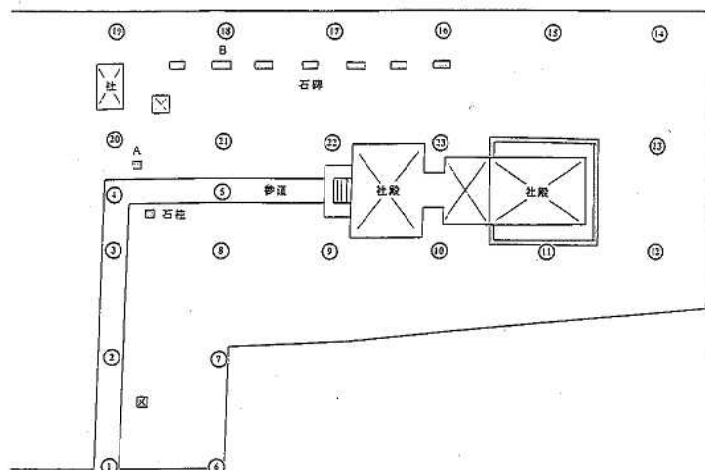


図4 八幡神社

表2 八幡神社（瀬戸町）調査結果

区 分	測定地点数	γ線線量率 (nGy/h)		宇宙線線量率 (nGy/h)		奇 与 割 合 (%)		
		平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値	平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値	U系列	Th系列	K-40		
神 社	23	29.4 ± 18.1 13.9 67.1	26.9 ± 1.7 22.0 29.4	17.6	33.3	49.1		
内 参 道	5	61.3 ± 7.4 49.4 67.1	27.3 ± 1.2 26.0 28.4	17.4	38.4	44.1		
		20.6 ± 5.2 13.9 35.7	26.8 ± 1.8 22.0 29.4	17.7	28.5	53.8		

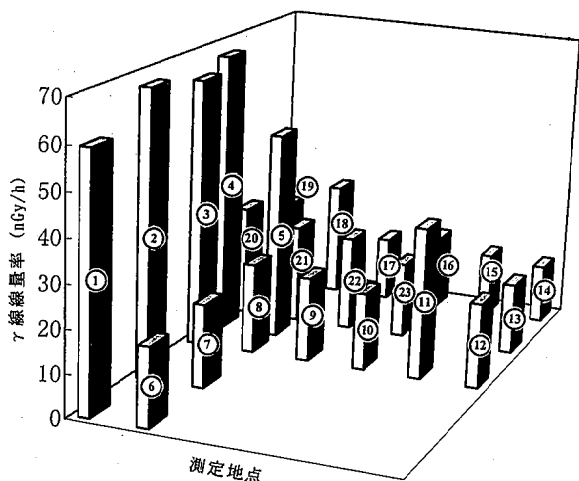


図5 八幡神社のγ線線量率分布

図5のγ線線量率分布からもわかるように、参道(①~⑤)の線量率は49.4~67.1nGy/hで、他

のポイントに比べて非常に高かった。境内で線量率の高いポイント⑭は石柱でできた塀のすぐ横にあり、⑮と⑯はポイントのすぐ近くに石柱Aと石碑Bが在った。当神社では参道、石柱及び石碑Bが花崗岩で造られているため、その影響であると思われる。境内には多くの碑が建てられているが、B以外の石碑は花崗岩ではなく、他の岩石類で造られていた。

この3ポイントを除いた境内のγ線線量率の平均値は18.7nGy/hで、本来の地質に起因する線量を表していると思われる。

3.3 北浜公園

北浜公園の見取り図を図6に、調査結果を表3に示した。

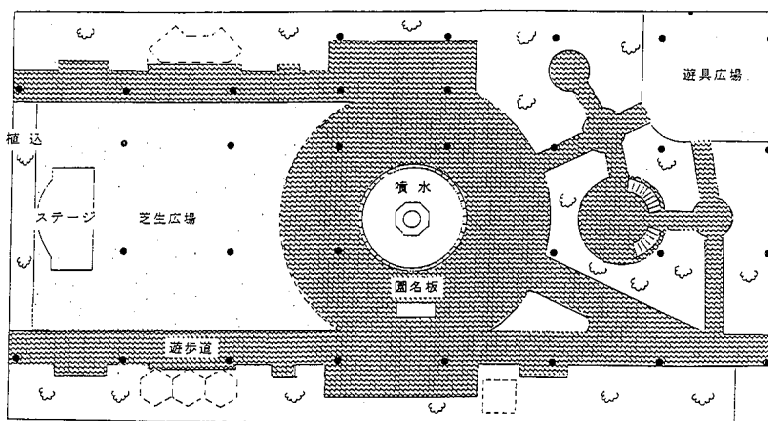


図6 北浜公園

表3 北浜公園（八幡浜市）調査結果

区 分	測定地点数	γ線線量率 (nGy/h)		宇宙線線量率 (nGy/h)		奇 与 割 合 (%)		
		平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値	平均値 ± 標準偏差 最低値 最高値	U系列	Th系列	K-40		
公 園	31	49.9 ± 11.6 32.8 75.8	27.3 ± 2.2 23.8 33.0	13.7	39.5	46.8		
内 遊 歩 道 等	20	43.0 ± 5.2 32.8 50.1	27.2 ± 2.0 24.6 31.0	15.4	36.8	47.8		
		66.5 ± 9.1 51.0 75.8	27.2 ± 3.4 23.8 33.0	12.3	41.9	45.8		
内 植 込 み	5	57.2 ± 7.4 50.3 67.6	27.5 ± 1.9 24.7 29.5	10.4	44.2	45.4		

公園内の γ 線線量率の平均値は、遊歩道や噴水周辺のタイル張りの部分が43.0nGy/hであったのに対して、芝生広場と遊具広場では66.5nGy/h、植込み部分では57.2nGy/hであった。

広場の線量率が高いのは表面に敷かれた真砂

土の影響と思われる。また、植込み部分に比べタイル張りの部分の線量率が低いのは、タイルの材質に含まれる天然放射性核種濃度が低い上に、土壌からの γ 線を遮蔽する役割を果たしたものである。

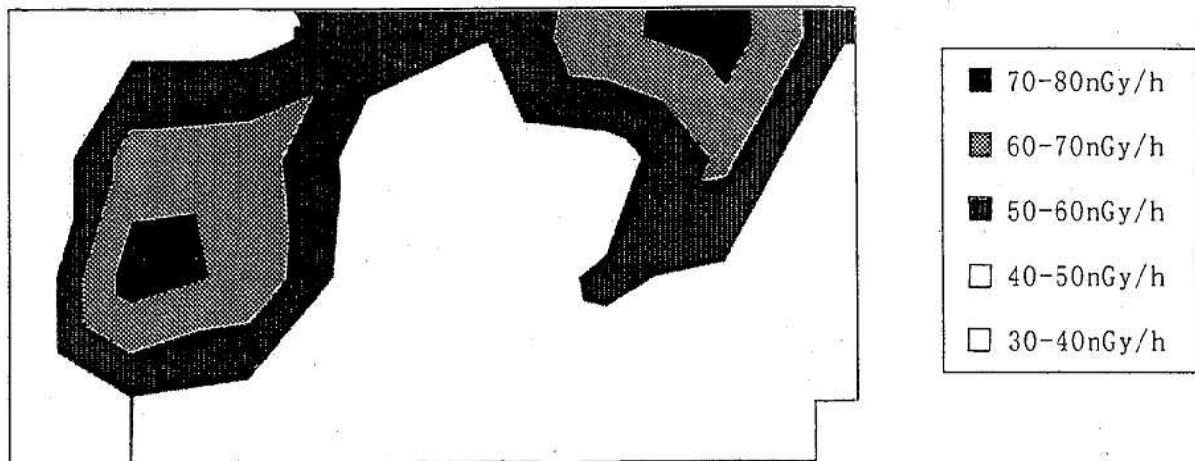


図7 北浜公園の γ 線線量率分布

図7の γ 線線量率分布図からは、土壌表面の状態（真砂土、タイル等）や測定ポイントの周囲の状況（ステージ、噴水、遊具等）により、 γ 線線量率に大きな変動が見られることがわかる。

3. 4 γ 線線量率レベルの変動とその要因

施設ごとの γ 線線量率変動の主要因を、次に示す長岡らの整理した分類⁹⁾に従ってまとめると図8のようになる。

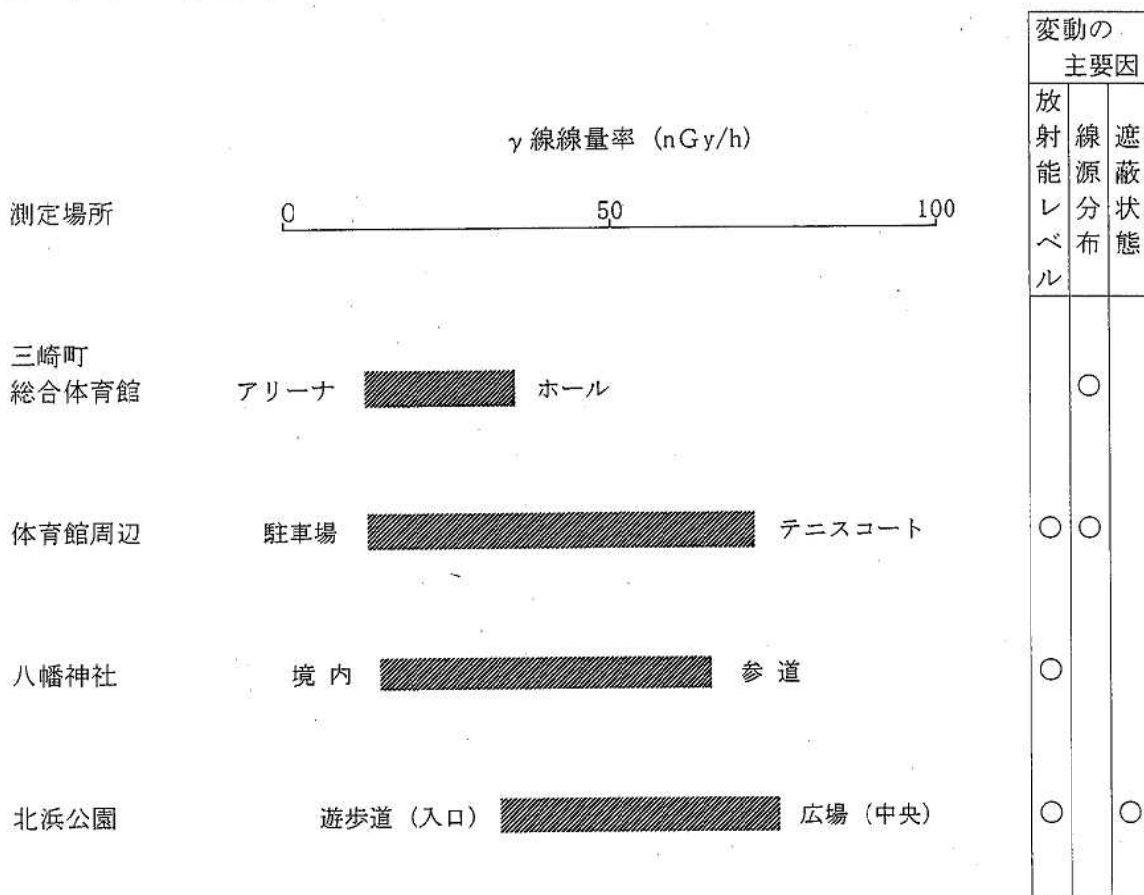


図8 γ 線線量率レベルの変動とその要因

- (1) 周辺物質中の天然放射性核種濃度の違い
(放射能レベル)
- (2) 線源としての周辺物質の分布・配列の違い
(線源分布)
- (3) 測定場所と線源間の遮蔽状態の違い
(遮蔽状態)

今回調査した3施設でも、それぞれの要因が影響しあってγ線線量率の変動をもたらしたことがわかる。

3.5 被ばく線量評価

調査対象施設における自然放射線による年間の平均外部被ばく線量を、測定結果から計算により求めた(表4)。

表4 自然放射線による年間の平均外部被ばく線量

単位：mSv

施設		γ線	宇宙線	合計
三崎総合体育館	体育館	0.15	0.20	0.35
	体育館周辺	0.32	0.23	0.55
	内 テニスコート	0.53	0.24	0.77
	駅 通路・駐車場等	0.16	0.22	0.38
八幡神社		0.26	0.24	0.50
北浜公園		0.44	0.24	0.68
放医研全国調査(屋外)		0.45	0.25	0.70

外部被ばく線量の計算にあたっては、調査地域の居住環境から、前報と同様に換算係数(Sv/Gy=1)とし⁶⁾、宇宙線の中性子寄与による線量率は線量評価には加えなかった。

その結果、それぞれの施設における自然放射線による年間の平均外部被ばく線量は0.35~0.77mSvであり、放医研の全国調査結果(屋外)の値0.70mSvと比較して概ね低い値であるが、三崎町総合体育館のテニスコートのみ、0.77mSvと高い値であった。しかし、体育館周辺部の平

均で見ると0.55mSvであり、施設としての平均外部被ばく線量は低い。

4 まとめ

三崎町総合体育館、八幡神社及び北浜公園について自然放射線調査を実施した結果、γ線線量率については前報と同じく、周辺物質中の天然放射性核種濃度の違い等の多様な要因により、施設の狭い範囲内でも大きな変動を示した。

宇宙線線量率については今回の調査施設では特に差が見られず、建物内であっても建材による遮蔽効果は認められなかった。

また、自然放射線による年間の平均外部被ばく線量は、放医研の全国調査結果(屋外)と比べて概ね低い値であった。

文献

- 1) 山本英夫他：自然放射線の線量率分布について，17，23~27，1997.
- 2) 藤谷秀和他：環境放射線測定用可搬型シンチレーションスペクトロメータ，理化学研究所報告，58，1~10，1982.
- 3) 科学技術庁：空間γ線スペクトル測定法，17~19，1990.
- 4) 阿部史朗他：環境放射線モニタリング，13~17，1987.
- 5) 長岡鋭他：生活環境におけるγ線及び宇宙線線量率分布とその特徴，保健物理，26，129~137，1991.
- 6) 藤高和信：自然環境の外部被曝，生活と放射線，放医研セミナーシリーズNo22，8~22，1995.