

**BULLETIN
OF
RESEARCH INSTITUTE OF ENVIRONMENT, AGRICULTURE AND FISHERIES,
OSAKA PREFECTURAL GOVERNMENT**

No 2 March 2009

**大阪府環境農林水産総合研究所
研 究 報 告**

第 2 号 平成21年 3 月

大阪府環境農林水産総合研究所研究報告

第2号(平成21年3月)

目 次

「技術論文」

大阪における2000～2007年度の湿性沈着および乾性沈着の化学成分

..... 西川嘉範 1

屋内におけるガス状亜硝酸濃度

..... 岡 憲司 15

〔短 報〕

パルスジェット方式による乳酸菌乾燥の試み

..... 因野要一・西村和彦・平康博章・窪谷篤芳 21

ミツバ種子の熱処理による立枯病の防除

..... 瓦谷光男・瓜生恵理子・西田真子・根来淳一・
岡田清嗣・中曽根渡・内山知二 25

種子温湯処理方法の違いがミツバ種子の発芽率に及ぼす影響

..... 山崎基嘉・瓜生恵理子・嘉悦佳子・
瓦谷光男・根来淳一・西田真子 29

水稻作におけるアブラナ収穫残さの活用可能性 - 抑草効果と肥料効果の検討 -

..... 佐野修司・内山知二・上田知弘・植田正浩・
深井正清・柴原藤善 33

大阪における2000～2007年度の湿性沈着および乾性沈着の化学成分

西川 嘉範

Chemical composition of wet deposition and dry deposition at Osaka during FY 2000–2007

Yoshinori NISHIKAWA

Summary

Acid deposition (wet and dry deposition) was monitored at Osaka during FY 2000–2007. Precipitation samples were continuously collected with an automatic wet-only sampler for every 24 hours. Ionic components of the collected samples were determined by ion chromatography. The annual rainfall volume weighted mean concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were 11.3–21.3, 12.9–24.3, 11.7–14.8, 16.0–27.8, 8.5–18.4, 0.1–0.6, 4.0–6.8 and 1.4–2.3 $\mu\text{mol/L}$, respectively. The mean pH, pAi as potential acidity and pHe as effective acidity were 4.55–4.82, 4.19–4.46 and 4.11–4.32, respectively.

Particulate and gaseous samples were continuously collected by a four-stage filter pack in a weekly basis. The annual average concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were 48.7–62.8, 51.7–60.8, 22.6–40.4, 107.3–137.4, 32.2–45.5, 2.2–5.8, 10.9–18.5 and 4.2–6.1 nmol/m^3 , respectively. On the other hand, those of SO_2 , HNO_3 , HCl and NH_3 were 71.7–118.6, 29.7–42.4, 31.6–43.6 and 179–267 nmol/m^3 , respectively. Concentration ratios of (gas) / (gas + particulate) for nitrate, chloride and ammonium showed apparent seasonal trends. Namely the ratio for HNO_3 and HCl showed ca. 10–20% in winter and ca. 70–90% in summer. Similarly, the ratio for NH_3 showed ca. 50% in winter and ca. 80% in summer. For the ratio for SO_2 , a clear seasonal trend was not observed, although it was somewhat high in winter.

The Kosa event, that is, dust and sandstorms from the Asian continent to Japan, was observed for 78 days in Osaka during FY 2000–2007, while precipitation was sampled 19 days. In the precipitations, the Kosa events brought about an increase of Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- , while decreasing sea salt components such as Na^+ and Cl^- , and NH_4^+ . Three day backward trajectories were performed at Kosa with precipitation and without precipitation days. Both trajectories came mostly from the Asian continent and changed widely from less than 6000m above the ground.

The maximum wet deposition for non-sea salt (nss)- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and nss- Ca^{2+} were 1.83, 1.63, 2.39 and 0.97 $\text{mmol/m}^2/\text{day}$, respectively. Concentration of air pollutants such as NO_2 , Ox, SPM and SO_2 were shown specific time variation near the Kosa event days.

はじめに

降水による大気汚染物質の輸送を「湿性沈着」、非降水時の粒子状物質やガス状物質による直接輸送を「乾性沈着」といい、湿性沈着と乾性沈着をあわせて「酸性沈着」とよんでいる。

酸性沈着による環境の酸性化は、地球環境問題であると同時に地域の環境問題でもあることから、様々な地域レベルでの取り組みが必要になってきている。ヨーロッパでは EMEP (European Monitoring and Evaluation

Program, <http://www.emep.int/>)、北アメリカではNADP (National Atmospheric Deposition Program, <http://nadp.sws.uiuc.edu/>)、東アジアではEANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, <http://www.eanet.cc/>)といった酸性沈着に係わる国際的なモニタリングネットワークが降水研究や大気汚染物質の長距離輸送を評価するために組織されている。

一方、国内では、全国環境研協議会(全環研)¹⁻⁴⁾、全環研の東海・近畿・北陸支部⁵⁻⁹⁾、大阪府酸性雨調査連絡会¹⁰⁻¹¹⁾といった国レベルや地域レベルのネットワーク

が酸性沈着の調査研究を行うために組織されている。

酸性雨(酸性沈着)問題は、湿性沈着(降水)および乾性沈着(粒子およびガス)の両過程により引き起こされていることから、降水時と非降水時の両者について、大気汚染全体の解析をすることが重要である。本報告では、2000年4月から2007年3月の8年間について、降水(湿性沈着)、粒子およびガス(乾性沈着)中のイオン成分濃度等の調査を行い、酸性沈着に関する種々の解析を行ったので報告する。

調査方法

1. 試料採取と分析方法

降水、粒子およびガス試料の採取は、大阪府環境農林水産総合研究所の屋上(緯度:北緯34.680°,経度:東経135.535°,高度:海拔20m)で実施した。降水は、冷蔵庫付の自動降雨時開放型採雨装置(DRS-200,DKK,Japan)により日単位(現地時間9:00から翌日の9:00まで)で捕集し、2000年3月から2007年1月の8年間採取した。粒子とガス試料は、4段ろ紙フィルターパック法(1段目:テフロンろ紙,2段目:ポリアミドろ紙,3段目:6% K_2CO_3 と2%グリセリンの含浸ろ紙,4段目:5% H_3PO_4 と2%グリセリンの含浸ろ紙)により原則1週間単位(月曜から翌月曜まで)で2000年3月から2007年3月の8年間採取した。フィルターパック法では、粒子状物質の全成分は1段目、酸性ガスの HNO_3 は2段目、 SO_2 および HCl は2段目と3段目、塩基性ガスの NH_3 は2段目と4段目に捕集される⁷⁾。

採取した降水試料は、1又は2週間毎に実験室に運び、ろ過し分析を行うまでは冷暗所で保管した。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度は、イオンクロマトグラフ法で定量した。pHと電気伝導度(EC)は、それぞれpH計(F-8型,堀場製作所)と比伝導度計(DS-8F,堀場製作所)により測定した。採取したフィルターパック試料(粒子,ガス)は、実験室内の冷暗所に保管し、試料の抽出および分析は2~3ヶ月分まとめて実施した。粒子状成分(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})とガス状成分(SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3)は、イオンクロマトグラフ法により定量した。

2. 測定データの検証

2000年の4月以降884の降水試料を採取したが、このうち、約10%の試料は全ての化学成分を測定するには量が少なすぎたため、pHとECは測定せずイオン成分を測定した。得られた降水の測定データについて、EANETの技術マニュアル¹²⁾に従って、イオンバランス(R1),

第1表 日降水試料(2000~2007年度)のR1とR2の平均値とその標準偏差

R1=(C-A)/(C+A)×100(%)				R2(c-m)/(c+m)×100(%)			
C+A(μeq/L)	基準	AVE±SD	N	C+A(μeq/L)	基準	AVE±SD	N
<50	±30	15.7±7.1	111	<0.5	±20	-10.5±5.7	74
50-100	±15	7.7±5.2	167	0.5-3	±13	-4.8±3.4	525
>100	±8	2.8±5.1	511	>3	±9	-1.9±3.4	190

A=[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-], C=[NH_4^+]+[Na^+]+[K^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]+[H^+]

AVE:平均値,SD:標準偏差,m:ECの測定値,c:ECの計算値,N:試料数

およびECの測定値と計算値よりR2を算出し、基準値と比較することによりデータの有効性を評価した。第1表にR1とR2の計算式および、それらの平均値と標準偏差を示す。R1とR2は殆ど要求された基準値の範囲内であり、データの精度保証・精度管理が良好であった。なお、その平均値はR1では正、R2では負であり、マイナーなアニオンの存在を暗示していた。

フィルターパック法で採取した粒子状およびガス状物質については、降水のようにデータの検証方法が確立されていない。8年間の395の4段ろ紙フィルターパック試料のうち、1段目PTFEろ紙上に捕集した粒子状成分について、アニオン合計A=([SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-])とカチオン合計C=([NH_4^+]+[Na^+]+[K^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}])のイオン比によりチェックを行った。AとCの平均濃度比は 0.98 ± 0.08 であり、その回帰直線は $A=1.0C+6$ ($R^2=0.944$, $n=395$)であった。純水で抽出した粒子状物質は殆どの場合pHが低くないので、イオンバランスは[H^+]を除いて計算しても問題なく、QA/QCも良好であった。

3. 後方流跡線解析

後方流跡線解析は大気汚染物質の由来経路を見積もるのに有用な方法であり、METEX (Meteorological Data Explorer)¹³⁾やHYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory)¹⁴⁾といったデータ分析と表示システムがウェブページで供給されている。同じ緯度・経度・高度および時刻を出発点として、METEXとHYSPLITの比較検証のため、両方で流跡線を描いてみると、大抵の計算結果と流跡線図は異なったプログラムにもかかわらずよく似ていることが分かった。そこで、多くのトラジェクトリをまとめて重ね書きする際には描画プログラムを提供しているMETEXを、3本の高度別トラジェクトリによる解析にはHYSPLITを使用した。

結果および考察

1. 湿性沈着

2000～2007年度に採取した日降水試料の濃度範囲および降水量加重平均（VWM）濃度を第2表に示す。SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ および Mg²⁺ の各年度VWM濃度（μmol/L）は、それぞれ11.3～21.3、12.9～24.3、11.7～14.8、16.0～27.8、8.5～18.4、0.1～0.6、4.0～6.8および1.4～2.3であった。同様に、日降水試料の湿性沈着量および降水量の最小値、最大値、平均値を第3表に示す。日降水試料中のSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、H⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ および Mg²⁺ の各年度の年間湿性沈着量（mmol/m²/年）は、それぞれ13.8～18.8、14.7～21.5、10.7～20.6、

14.6～22.9、19.2～27.0、6.6～20.8、0.2～0.6、4.6～6.5および1.6～2.1であった。SO₄²⁻ および Ca²⁺ の海洋由来分を差し引いた非海塩性（nss-）のnss-SO₄²⁻ および nss-Ca²⁺ の年間沈着量は、対応する全SO₄²⁻ や全Ca²⁺ 沈着量の91～97%と多量を占めていた。降水量は年間806～1440mm、トータルの湿性イオン沈着量は、年間93～129mmol/m²で変化していた。8年間を通じた湿性沈着量の順位は、mmol/m²単位でNH₄⁺ > H⁺ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ であった。

日降水のpHはイオン成分の影響を受け、3.65～7.10の範囲で変化していた。水素イオン濃度は、降水中の酸性および塩基性成分のバランスによって決まるので、(1)式で示される。

第2表 日降水試料の濃度範囲と降水量加重平均濃度

年度	項目	範囲	平均	試料数	項目	範囲	平均	試料数
2000	pH	3.77 ~ 6.70	4.73	81	EC (mS/m)	0.22 ~ 11.6	1.61	81
2001		3.67 ~ 6.28	4.55	70		0.34 ~ 12.5	1.94	70
2002		3.85 ~ 7.10	4.76	96		0.23 ~ 13.3	1.47	96
2003		3.74 ~ 6.37	4.82	105		0.31 ~ 12.2	1.26	105
2004		3.71 ~ 5.85	4.81	113		0.21 ~ 14.5	1.24	113
2005		3.79 ~ 6.96	4.64	97		0.34 ~ 14.1	1.92	97
2006		3.94 ~ 5.77	4.81	98		0.20 ~ 12.0	1.38	98
2007		3.65 ~ 5.95	4.73	87		0.29 ~ 15.0	1.64	87
2000	SO ₄ ²⁻ (μmol/l)	1.6 ~ 168	17.8	91	NO ₃ ⁻ (μmol/l)	0.7 ~ 370	18.3	91
2001		2.7 ~ 378	20.1	83		1.8 ~ 618	18.3	83
2002		1.1 ~ 169	14.6	101		1.4 ~ 345	17.0	101
2003		1.2 ~ 197	12.4	121		1.4 ~ 191	12.9	121
2004		0.9 ~ 177	11.3	122		0.9 ~ 213	13.5	122
2005		2.3 ~ 356	21.3	114		1.4 ~ 243	24.3	114
2006		0.9 ~ 141	14.4	109		1.3 ~ 191	17.9	109
2007		1.7 ~ 186	19.2	100		2.1 ~ 288	22.2	100
2000	Cl ⁻ (μmol/l)	1.4 ~ 245	14.0	91	NH ₄ ⁺ (μmol/l)	4.8 ~ 295	27.8	91
2001		1.5 ~ 885	14.8	83		6.5 ~ 499	23.9	83
2002		2.3 ~ 203	12.8	101		4.3 ~ 291	24.5	101
2003		0.9 ~ 205	11.7	121		1.8 ~ 250	18.5	121
2004		1.1 ~ 439	14.3	122		1.0 ~ 253	16.0	122
2005		1.5 ~ 366	14.4	114		0.1 ~ 198	27.6	114
2006		1.4 ~ 1147	12.6	109		0.0 ~ 220	19.5	109
2007		0.7 ~ 344	13.7	100		3.2 ~ 232	27.8	100
2000	Na ⁺ (μmol/l)	0.6 ~ 201	9.9	91	K ⁺ (μmol/l)	0.0 ~ 14	0.6	91
2001		0.8 ~ 683	10.8	83		0.0 ~ 57	0.4	83
2002		0.9 ~ 145	11.1	101		0.0 ~ 12	0.2	101
2003		1.1 ~ 163	8.9	121		0.0 ~ 12	0.3	121
2004		1.2 ~ 330	13.5	122		0.0 ~ 9	0.1	122
2005		2.8 ~ 290	15.2	114		0.0 ~ 11	0.2	114
2006		2.2 ~ 813	18.4	109		0.0 ~ 13	0.4	109
2007		0.4 ~ 200	8.5	100		0.0 ~ 13	0.6	100
2000	Ca ²⁺ (μmol/l)	0.5 ~ 156	6.6	91	Mg ²⁺ (μmol/l)	0.0 ~ 35	2.1	91
2001		0.3 ~ 173	5.7	83		0.2 ~ 99	2.0	83
2002		0.1 ~ 120	6.2	101		0.1 ~ 23	1.9	101
2003		0.2 ~ 148	4.4	121		0.0 ~ 32	1.4	121
2004		0.3 ~ 93	4.0	122		0.0 ~ 42	1.4	122
2005		0.3 ~ 322	6.8	114		0.1 ~ 35	2.1	114
2006		0.0 ~ 75	4.5	109		0.0 ~ 84	1.8	109
2007		0.3 ~ 100	6.1	100		0.1 ~ 49	2.3	100

2007年度は2007年4月～2008年1月までのデータ（降雨採取機故障のため）

第3表 日降水試料の湿性沈着の最小値、最大値および年間沈着量

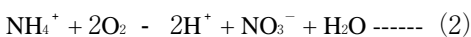
年度	項目	最小値	最大値	年間沈着	項目	最小値	最大値	年間沈着	項目	最小値	最大値	年間沈着
		($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)	($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)	(mmol/m^2)		($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)	($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)	(mmol/m^2)		($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)	(mmol/m^2)	
2000	SO ₄ ²⁻	5.5 ~ 684	17.3	17.3	NO ₃ ⁻	7.2 ~ 1109	17.8	17.8	Cl ⁻	6.3 ~ 1857	13.6	13.6
2001		3.1 ~ 1839	16.2	16.2		3.4 ~ 1381	14.7	14.7		2.1 ~ 1238	11.9	
2002		6.2 ~ 577	13.8	13.8		2.9 ~ 815	16.0	16.0		4.1 ~ 1138	12.1	
2003		3.1 ~ 925	15.6	15.6		4.1 ~ 789	16.2	16.2		3.0 ~ 817	14.6	
2004		2.3 ~ 772	16.3	16.3		1.8 ~ 887	19.4	19.4		1.2 ~ 2856	20.6	
2005		7.2 ~ 1042	18.8	18.8		3.4 ~ 1283	21.5	21.5		7.1 ~ 1293	12.7	
2006		2.0 ~ 960	16.2	16.2		4.1 ~ 1634	20.2	20.2		4.9 ~ 817	14.2	
2007		2.1 ~ 1080	15.0	15.0		6.3 ~ 1127	17.4	17.4		3.9 ~ 1040	10.7	
2000	H ⁺	0.2 ~ 1154	17.9	17.9	NH ₄ ⁺	26.3 ~ 1372	27.0	27.0	Na ⁺	1.4 ~ 1626	9.6	9.6
2001		1.0 ~ 3791	22.9	22.9		9.4 ~ 1309	19.2	19.2		1.2 ~ 1018	8.7	
2002		0.1 ~ 1047	16.5	16.5		10.9 ~ 2390	23.0	23.0		2.6 ~ 913	10.4	
2003		0.9 ~ 885	18.9	18.9		2.5 ~ 1745	23.3	23.3		2.3 ~ 711	11.1	
2004		7.7 ~ 1076	22.2	22.2		5.9 ~ 974	23.0	23.0		1.6 ~ 2330	19.5	
2005		0.2 ~ 1414	20.4	20.4		1.2 ~ 1515	24.4	24.4		4.8 ~ 1015	13.4	
2006		2.2 ~ 2101	17.3	17.3		0.0 ~ 2110	21.9	21.9		5.2 ~ 796	20.8	
2007		7.1 ~ 892	14.6	14.6		8.8 ~ 1096	21.9	21.9		1.4 ~ 815	6.6	
2000	K ⁺	0.0 ~ 66	0.60	0.60	Ca ²⁺	0.9 ~ 611	6.46	6.46	Mg ²⁺	0.0 ~ 136	1.99	1.99
2001		0.0 ~ 118	0.33	0.33		1.3 ~ 282	4.61	4.61		0.4 ~ 146	1.62	
2002		0.0 ~ 19	0.18	0.18		1.8 ~ 285	5.85	5.85		0.7 ~ 115	1.78	
2003		0.0 ~ 42	0.37	0.37		1.4 ~ 344	5.48	5.48		0.0 ~ 74	1.70	
2004		0.0 ~ 29	0.19	0.19		0.9 ~ 606	5.77	5.77		0.0 ~ 245	2.04	
2005		0.0 ~ 31	0.20	0.20		0.6 ~ 806	6.03	6.03		0.3 ~ 142	1.83	
2006		0.0 ~ 31	0.40	0.40		0.0 ~ 479	5.11	5.11		0.0 ~ 96	2.05	
2007		0.0 ~ 69	0.46	0.46		1.6 ~ 767	4.76	4.76		0.3 ~ 200	1.76	
2000	nss-SO ₄ ²⁻	5.4 ~ 670	16.7	16.7	nss-Ca ²⁺	0.9 ~ 606	6.3	6.3	Total Ion	61 ~ 8617	112	112
2001		3.0 ~ 1827	15.7	15.7		1.3 ~ 279	4.4	4.4		23 ~ 7780	100	
2002		5.6 ~ 553	13.1	13.1		1.0 ~ 274	5.6	5.6		51 ~ 4509	100	
2003		2.5 ~ 914	14.9	14.9		1.4 ~ 335	5.2	5.2		24 ~ 4961	107	
2004		2.0 ~ 753	15.1	15.1		0.8 ~ 599	5.3	5.3		18 ~ 6424	129	
2005		6.9 ~ 1034	18.0	18.0		0.4 ~ 966	5.7	5.7		54 ~ 5816	119	
2006		1.4 ~ 951	14.9	14.9		0.0 ~ 476	4.7	4.7		41 ~ 8483	118	
2007		2.0 ~ 1031	14.7	14.7		1.5 ~ 749	4.6	4.6		35 ~ 6171	93	

2007年度は2007年4月～2008年1月までのデータ Total Ion = SO₄²⁻ + NO₃⁻ + Cl⁻ + H⁺ + NH₄⁺ + Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺

[H⁺] = 酸性成分 - 塩基性成分

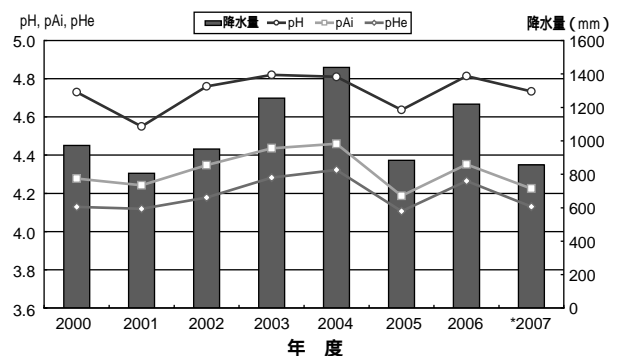
$$\begin{aligned}
 &= ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HNO}_3]) - ([\text{NH}_3] + [\text{CaCO}_3]) \\
 &= ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) - ([\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]) \text{ -----} \\
 &(1)
 \end{aligned}$$

降水中に見出されるnss-SO₄²⁻とNO₃⁻は酸性に寄与するのに対して、NH₄⁺とnss-Ca²⁺は塩基性に寄与する。しかしながら、NH₄⁺はバクテリアなどの作用により、土壌中では(2)式に示した酸化反応によりNO₃⁻に変化するので、土壌の酸性化に寄与するイオンであることを認識する必要がある。



さて、pHは水素イオン濃度に基づく指標、pH = -log[H⁺]で示され、降水のpHは(1)式で示したようにNH₄⁺やnss-Ca²⁺による中和が起こった後の状態を見ているこ

とになる。それでは中和が起こる前の元々あった酸濃度は(2[nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻])であり、これをAiとすると、NH₄⁺やnss-Ca²⁺による中和が起こる前(initial)のpHは



第1図 年降水加重平均のpH, pAi, pHeおよび降水量

$pA_i = -\log(2[\text{inss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])^{15)}$ で見積もる事ができる。一方、 $[\text{NH}_4^+]$ は(2)式より $2[\text{H}^+]$ を放出するので、土壌にとっての実質的(effective)なpHは $pH_e = -\log([\text{H}^+] + 2[\text{NH}_4^+])$ と見積もられる¹⁶⁾。降水のpHを現在とすると、 pA_i は過去、 pH_e は未来のpHとみることが出来る。第1図に年降水量加重平均のpH、 pA_i および pH_e を降水量と共に示す。降水のpHが4.55～4.82であったのに対して、 pA_i は4.19～4.46、 pH_e は4.11～4.32であった。中和が起こる前の pA_i がpHを0.4程度下げること、また、生態系の酸性化を考えると、降水のアルカリ化に寄与する NH_4^+ が、実は逆にpHを約0.5下げることが分かった。

2. 乾性沈着

第4表に2000～2007年度に週毎に採取したフィルター

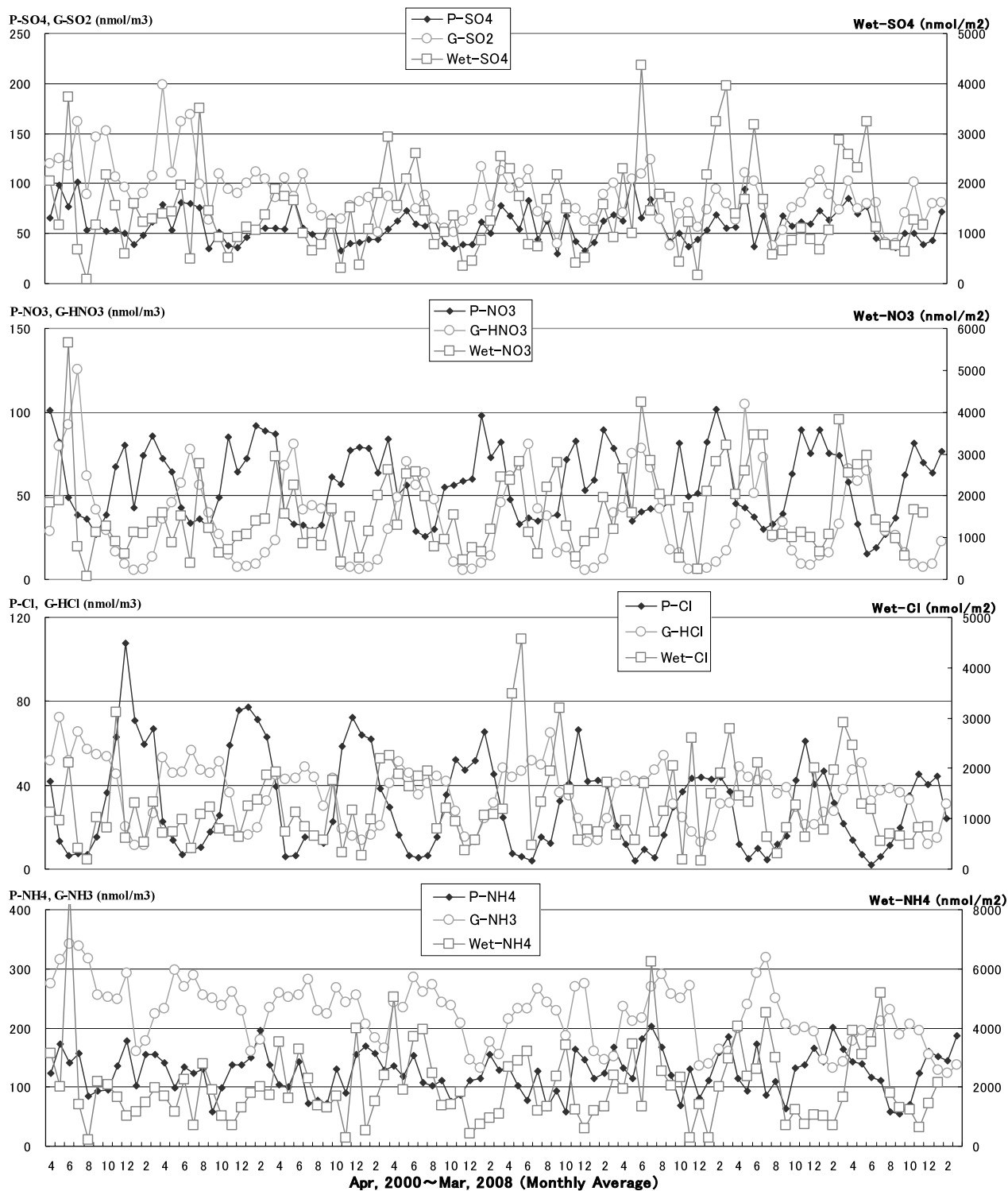
パック法による粒子状とガス状成分の濃度範囲および年度平均値を示す。粒子状成分である SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} および Mg^{2+} の年度平均濃度の順位は $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ で、それぞれ48.7～62.8、51.7～60.8、22.6～40.4、107.3～137.4、32.2～45.5、2.2～5.8、10.9～18.5および4.2～6.1 nmol/m³であった。また、ガス状成分である SO_2 、 HNO_3 、 HCl および NH_3 の年度平均濃度の順位は $\text{NH}_3 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$ 、 HNO_3 で、それぞれ71.7～118.6、29.7～42.4、31.6～43.6および179～267 nmol/m³であった。

硫酸塩、硝酸塩、塩化物、アンモニウムに対応する粒子状、ガス状および湿性沈着成分の8年間の月毎の濃度変動を第2図に示す。湿性沈着成分は、対応する粒子やガス状成分濃度の変動に比べて比較の変動が大きかった。

第4表 週フィルターパック法による粒子およびガス状物質の成分濃度範囲とその年度平均濃度

(1) 粒子状成分					(2) ガス状成分				
年度	項目	範囲	平均	N	年度	項目	範囲	平均	N
2000	SO_4^{2-} (nmol/m ³)	31.1 ~ 147	62.4	51	2000	NO_3^- (nmol/m ³)	23.2 ~ 141	59.8	51
2001		13.5 ~ 130	58.4	51	2001		19.6 ~ 155	60.8	51
2002		21.5 ~ 134	49.8	51	2002		17.3 ~ 132	56.7	51
2003		20.3 ~ 108	48.7	46	2003		13.2 ~ 116	51.8	46
2004		20.7 ~ 112	53.9	46	2004		16.0 ~ 112	55.4	46
2005		19.4 ~ 155	61.7	51	2005		16.3 ~ 148	58.8	51
2006		30.7 ~ 141	62.8	49	2006		20.7 ~ 159	58.4	49
2007		19.0 ~ 181	56.7	49	2007		12.6 ~ 139	51.7	49
2000	Cl^- (nmol/m ³)	2.4 ~ 130	40.4	51	2000	NH_4^+ (nmol/m ³)	44.7 ~ 212	131.1	51
2001		3.9 ~ 115	37.4	51	2001		19.0 ~ 257	132.1	51
2002		3.0 ~ 97	34.9	51	2002		23.0 ~ 262	116.4	51
2003		2.4 ~ 74	28.9	46	2003		31.3 ~ 196	107.3	46
2004		2.6 ~ 84	28.5	46	2004		29.8 ~ 204	113.1	46
2005		2.0 ~ 63	25.2	51	2005		33.4 ~ 283	137.4	51
2006		1.4 ~ 81	26.1	49	2006		27.0 ~ 362	131.9	49
2007		1.0 ~ 80	22.6	49	2007		27.5 ~ 342	121.5	49
2000	Na^+ (nmol/m ³)	17.4 ~ 75	45.3	51	2000	K^+ (nmol/m ³)	2.2 ~ 15	5.8	51
2001		15.5 ~ 96	45.5	51	2001		1.2 ~ 13	3.9	51
2002		15.8 ~ 89	43.4	51	2002		1.3 ~ 15	4.1	51
2003		16.8 ~ 73	37.0	46	2003		0.5 ~ 5	2.4	46
2004		20.0 ~ 71	40.7	46	2004		0.3 ~ 5	2.2	46
2005		17.5 ~ 77	38.5	51	2005		0.5 ~ 10	2.7	51
2006		15.8 ~ 68	35.9	49	2006		1.5 ~ 12	4.6	49
2007		13.2 ~ 60	32.2	49	2007		1.8 ~ 10	4.3	49
2000	Ca^{2+} (nmol/m ³)	7.4 ~ 68	18.5	51	2000	Mg^{2+} (nmol/m ³)	3.1 ~ 16	5.9	51
2001		4.3 ~ 73	17.6	51	2001		2.2 ~ 18	6.1	51
2002		4.4 ~ 67	18.2	51	2002		1.3 ~ 13	5.6	51
2003		4.5 ~ 38	13.1	46	2003		1.4 ~ 11	5.1	46
2004		3.1 ~ 27	11.8	46	2004		1.6 ~ 12	5.1	46
2005		5.5 ~ 30	13.9	51	2005		2.1 ~ 10	5.2	51
2006		4.7 ~ 33	12.2	49	2006		1.8 ~ 13	5.3	49
2007		4.4 ~ 43	10.9	49	2007		1.3 ~ 11	4.2	49
2000	SO_2 (nmol/m ³)	46.4 ~ 396	114.6	51	2000	HNO_3 (nmol/m ³)	4.4 ~ 165	42.4	51
2001		35.4 ~ 278	118.6	51	2001		6.3 ~ 119	33.0	51
2002		27.9 ~ 195	79.4	51	2002		5.9 ~ 113	30.6	51
2003		26.0 ~ 152	71.7	46	2003		4.6 ~ 118	29.7	46
2004		34.8 ~ 157	79.2	46	2004		4.7 ~ 103	32.2	46
2005		26.9 ~ 231	81.6	51	2005		3.8 ~ 127	34.3	51
2006		28.0 ~ 188	76.2	49	2006		6.7 ~ 139	35.1	49
2007		27.2 ~ 148	74.3	49	2007		6.6 ~ 131	31.3	49
2000	HCl (nmol/m ³)	6.1 ~ 82	43.6	51	2000	NH_3 (nmol/m ³)	135.9 ~ 368	267	51
2001		12.6 ~ 67	38.7	51	2001		70.6 ~ 355	240	51
2002		11.1 ~ 59	31.6	51	2002		117.2 ~ 345	236	51
2003		12.0 ~ 66	31.6	46	2003		77.2 ~ 324	200	46
2004		11.1 ~ 80	36.9	46	2004		109.7 ~ 308	215	46
2005		8.0 ~ 61	33.7	51	2005		97.6 ~ 320	216	51
2006		12.3 ~ 59	34.1	49	2006		84.9 ~ 359	195	49
2007		7.7 ~ 68	32.8	49	2007		106.4 ~ 278	179	49

N：有効データ数



第2図 硫酸塩，硝酸塩，塩化物，アンモニウムに対応する粒子状成分，ガス状成分，降水成分の月毎の濃度変動

硝酸塩，塩化物，アンモニウムに対応する粒子とガス状成分の濃度は明白な季節変動，つまり粒子状成分は冬に高くガス状成分は夏に高い傾向を示した。

対応する4種の成分について，フィルターパック法で採取した粒子状およびガス状成分の濃度に占めるガス状で存在する成分濃度の月毎の割合を第3図に示す。

HNO₃では冬に10%であり，夏は70%と季節により変動していた。同様に，HClは20%（冬）から90%（夏）に変動し，季節変化が見られた。HNO₃やHClほど典型的ではなかったが，NH₃は冬で約50%から夏で約80%に変化した。一方，SO₂は冬にやや高かったが，明瞭な季節変動はなかった。

第5表 大阪での黄砂観測日、全国の観測地点数および黄砂日の降水量

黄砂観測日*	全国観測地点数*	降水量** (mm)	黄砂観測日*	全国観測地点数*	降水量** (mm)	黄砂観測日*	全国観測地点数*	降水量** (mm)
2000. 4. 8	52	0.0	2002. 4. 9	46	1.2	2004. 5. 7	19	0.0
2000. 4. 9	30	0.0	2002. 4.10	64	0.0	2004. 5. 8	19	1.8
2000. 4.10	21	13.8	2002. 4.11	53	13.3	2005. 2.23	28	0.0
2000. 4.12	25	0.0	2002. 4.13	35	0.0	2005. 2.24	20	11.2
2000. 4.13	21	0.0	2002. 4.14	35	0.0	2005. 4.16	25	0.0
2000. 4.14	35	4.9	2002. 4.15	21	0.0	2005. 4.21	46	0.0
2000. 4.15	11	8.1	2002.11.12	54	0.0	2005. 4.22	30	0.0
2000. 4.22	32	0.0	2002.11.13	37	0.0	2005.11. 7	32	0.0
2000. 4.23	28	0.0	2003. 3.26	15	0.0	2005.11. 8	36	0.0
2001. 3. 4	9	0.0	2003. 3.27	29	1.4	2006. 3.23	26	0.0
2001. 3. 6	34	0.0	2003. 4.13	37	0.0	2006. 3.24	13	0.0
2001. 3. 7	42	0.0	2003. 4.14	22	1.5	2006. 4. 8	51	0.0
2001. 3.19	28	0.0	2004. 2.26	11	0.0	2006. 4. 9	32	0.0
2001. 3.20	31	0.0	2004. 3.12	40	0.0	2006. 4.18	51	0.0
2001. 3.21	40	0.0	2004. 3.13	9	0.0	2006. 4.24	51	0.0
2001. 3.22	43	0.0	2004. 3.14	12	0.0	2006. 4.25	54	0.0
2001. 3.23	33	0.0	2004. 3.15	17	0.0	2006. 4.30	31	0.0
2001. 3.24	26	2.6	2004. 3.16	12	0.0	2006. 5. 1	28	1.2
2001. 3.25	20	13.2	2004. 3.17	5	9.3	2007. 3.28	36	0.0
2001. 4.13	27	0.0	2004. 3.31	32	0.0	2007. 3.29	20	0.0
2001. 5.18	34	0.0	2004. 4. 1	8	11.4	2007. 4. 1	53	0.4
2002. 3.18	53	0.0	2004. 4. 3	28	6.8	2007. 4. 2	65	0.0
2002. 3.31	24	0.0	2004. 4.17	23	0.0	2007. 4. 3	35	0.0
2002. 4. 1	38	0.0	2004. 4.18	20	1.4	2007. 5.26	62	0.0
2002. 4. 2	45	0.0	2004. 4.22	41	2.1	2007. 5.27	56	0.0
2002. 4. 3	48	2.5	2004. 4.23	20	0.0	2008. 3. 3	55	----

*気象庁ホームページ(全国85地点で観測): http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_data_index.html

**降水量: 黄砂日に大阪府環境農林水産総合研究所で9:00から翌日の9:00まで採取

第6表 黄砂日と非黄砂日における降水中の陰・陽イオン成分のモル割合(%)およびその比

降水成分(%)	黄砂日(A)	非黄砂日(B)	比(A/B)
	AVE ± SD	AVE ± SD	
SO ₄ ²⁻ (%)	36 ± 9	33 ± 11	1.11
NO ₃ ⁻ (%)	41 ± 12	37 ± 13	1.09
Cl ⁻ (%)	23 ± 12	30 ± 16	0.77*
NH ₄ ⁺ (%)	40 ± 14	53 ± 19	0.75**
Na ⁺ (%)	18 ± 12	28 ± 17	0.66**
K ⁺ (%)	1.1 ± 1.1	0.7 ± 1.2	1.65
Ca ²⁺ (%)	23 ± 9	14 ± 8	1.67**
Mg ²⁺ (%)	6 ± 3	5 ± 3	1.20

AVE: 平均値, SD: 標準偏差, データ数: (A) = 19, (B) = 776

測定地点: 大阪府環境農林水産総合研究所屋上

有意水準: *: <0.05, **: <0.01

った日の流跡線数は19で、降水のなかった日が58であった。いずれの流跡線も殆どが大陸からのものであり、高度6000m以下で広く変化していた。

5. 高い湿性沈着量

高い湿性沈着量のあった試料の特性を調べるために、その日付を8年の調査期間から抽出した。nss-SO₄²⁻、

第7表 黄砂日と非黄砂日における大気汚染物質濃度およびその比

大気汚染物質	黄砂日(A)		非黄砂日(B)		比(A/B)
	AVE ± SD	N	AVE ± SD	N	
SO ₂ (ppb)	7.2 ± 2.5	78	5.3 ± 2.6	2823	1.36**
NO (ppb)	17 ± 15	76	15 ± 18	2774	1.15
NO ₂ (ppb)	35 ± 11	76	28 ± 10	2774	1.24**
Ox (ppb)	27 ± 10	78	23 ± 11	2773	1.22**
SPM (μg/m ³)	61 ± 31	78	30 ± 15	2754	2.05**
PM 2.5 (μg/m ³)	34 ± 12	56	20 ± 10	2162	1.65**
CO (ppm)	0.73 ± 0.24	78	0.58 ± 0.25	2814	1.24**
CH ₄ (ppmC)	1.89 ± 0.04	69	1.86 ± 0.06	2683	1.01**
NMHC (ppmC)	0.32 ± 0.14	69	0.32 ± 0.17	2683	1.00

AVE: 平均値, SD: 標準偏差, N: 有効データ数

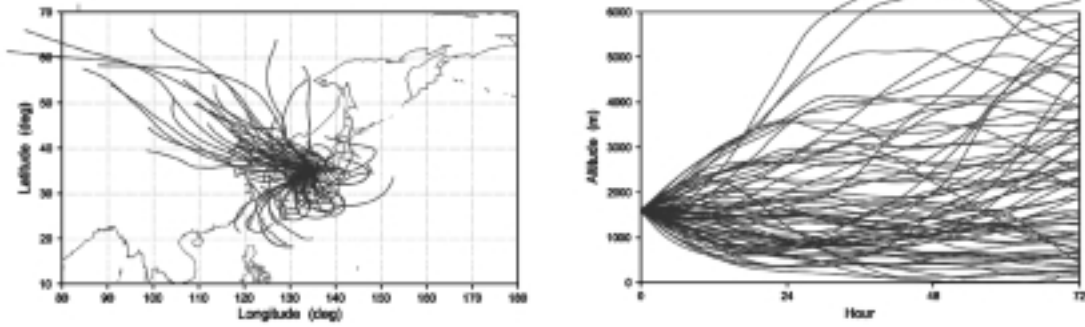
(日平均値, 2000~2007年度)

測定地点: 大阪府環境農林水産総合研究所屋上

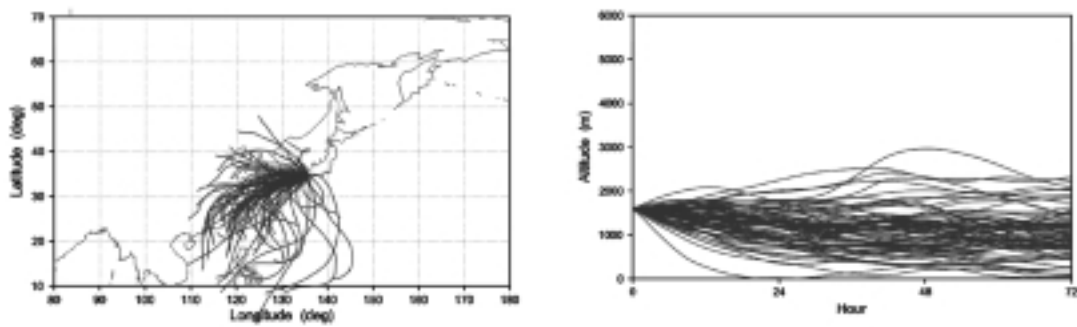
有意水準 **: <0.01

NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺は、(1)式にあるように[H⁺]に關与する成分であることから、これらの4成分について沈着が多かった方から5番目までの日湿性沈着量を第8表に示す。2003/4/23, 2005/5/23, 2005/7/3, 2006/8/13では、nss-Ca²⁺を除き他の2~3成分を多く含んでいた。

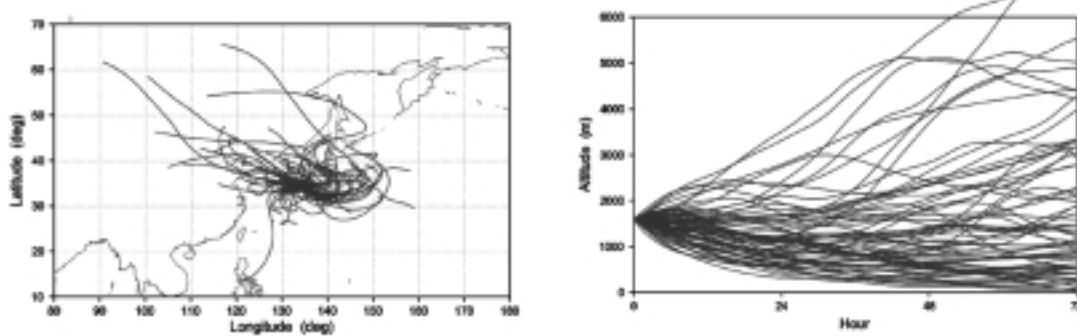
4月（春）



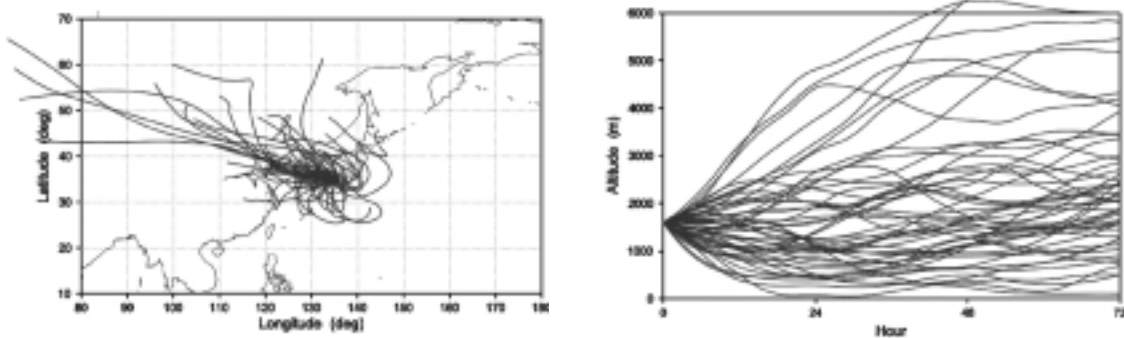
7月（夏）



10月（秋）

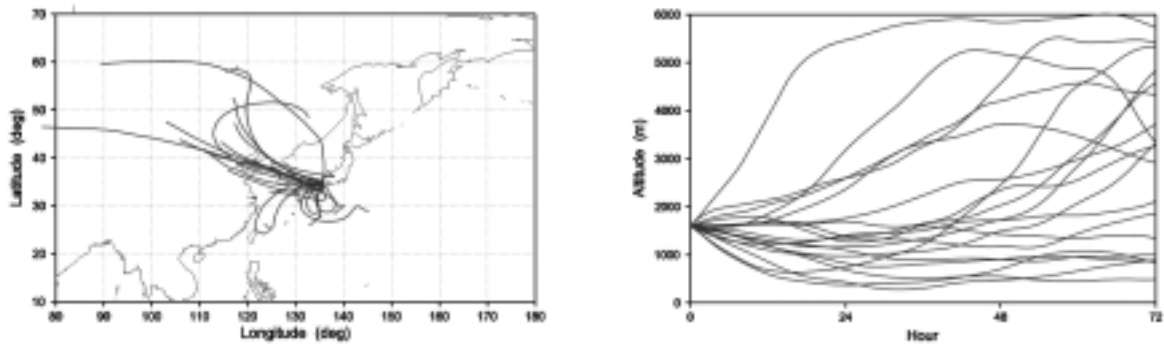


1月（冬）

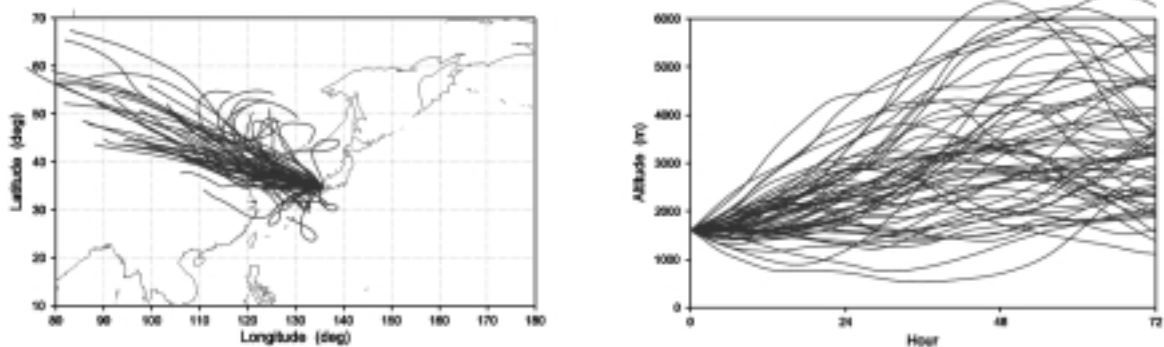


第4図 2000～2007年度における降雨採取日についての季節別の3日間後方流跡線チャート
 モデル：Kinematic，モード：Backward，位置：北緯34.680° 東経135.535° 高度1600m
 開始時間：降水を採取した日の21:00 (UTC)，トラジェクトリ時間：72時間

降水のあった黄砂観測日



降水のなかった黄砂観測日



第5図 2000～2007年度における降雨採取した黄砂日と降雨のなかった黄砂日の3日間後方流跡線チャート
 モデル：Kinematic，モード：Backward，位置：北緯34.680°東経135.535°高度1600m
 開始時間：大阪で黄砂を観測した日の21:00(UTC)，トラジェクトリ時間：72時間

第8表 日降水中nss-SO₄²⁻，NO₃⁻，NH₄⁺，nss-Ca²⁺ についての上位5番目までの湿性沈着量とその年月日
 (2000～2007年度)

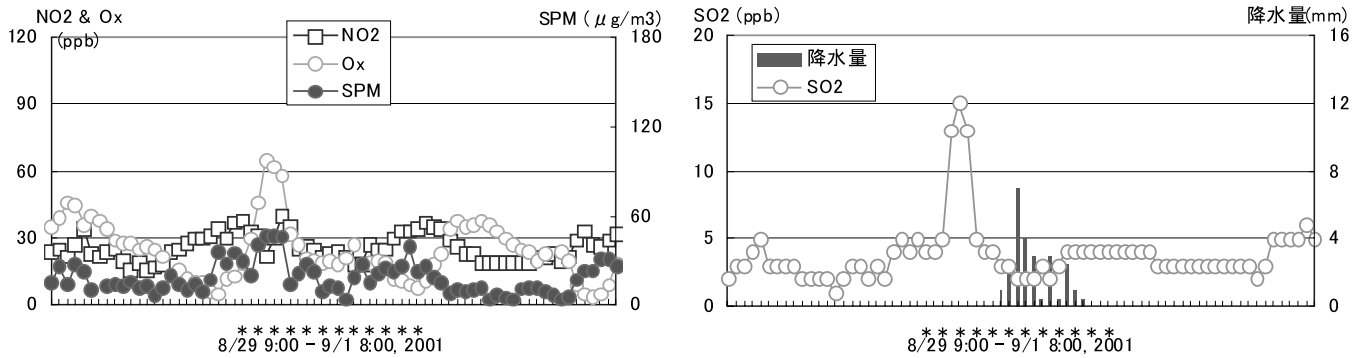
順位	nss-SO ₄ ²⁻ mmol/m ²	年/月/日 (降水量, mm)	NO ₃ ⁻ mmol/m ²	年/月/日 (降水量, mm)	NH ₄ ⁺ mmol/m ²	年/月/日 (降水量, mm)	nss-Ca ²⁺ mmol/m ²	年/月/日 (降水量, mm)
1	1.83	2001/8/30(28.1)	1.63	2006/8/13(21.1)	2.39	2002/11/25(27.0)	0.97	2006/ 3/11(3.0)
2	1.32	2005/7/ 3(44.1)	1.40	2005/5/23(14.8)	2.18	2005/ 7/ 3(44.1)	0.73	2007/ 5/18(9.3)
3	1.13	2005/5/23(14.8)	1.38	2001/8/25(16.0)	2.17	2003/ 4/23(39.1)	0.63	2004/ 4/ 3(6.8)
4	1.07	2003/4/23(39.1)	1.21	2005/7/ 3(44.1)	1.66	2005/ 5/23(14.8)	0.61	2000/ 4/14(4.9)
5	1.05	2006/3/11(3.0)	1.11	2000/6/13(11.8)	1.53	2006/ 8/13(21.1)	0.39	2002/12/21(35.7)

nss-SO₄²⁻，NO₃⁻，NH₄⁺，nss-Ca²⁺ の最も多い沈着量は，1日当たりそれぞれ1.83，1.63，2.39，0.97 mmol/m²であった。

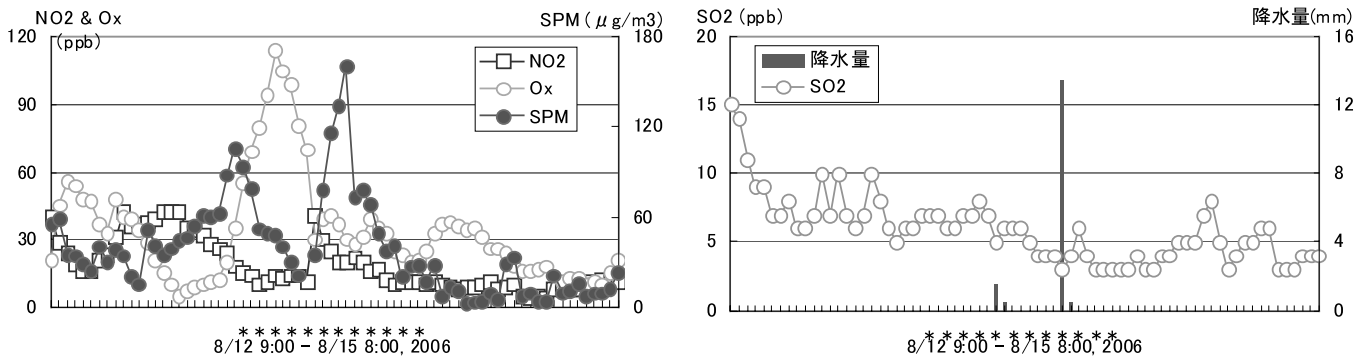
本調査では，同じ場所(当研究所)で大気汚染物質と気象パラメータが国設局としてモニタリングしていたことから，湿性沈着とこれらのモニタリング項目との関係を解析した。ここでは，第6図に上記4イオン成分に関

して最も多い湿性沈着日とその前後日の大気汚染物質(NO₂，Ox，SPM，SO₂)濃度と降水量の時間変化を示す。最も多いnss-SO₄²⁻沈着は2001/8/30に観測され，降水量のピークは20:00で，風速はかなり大きく(約4m/s)，SO₂ピーク(15ppb)は13:00であった。NO₃⁻沈着は2006/8/13に最も多く観測され，降水量のピークは8/14の1:00で，その前の時間にOx(114ppb)とSPM(161 μg/m³)の高濃度

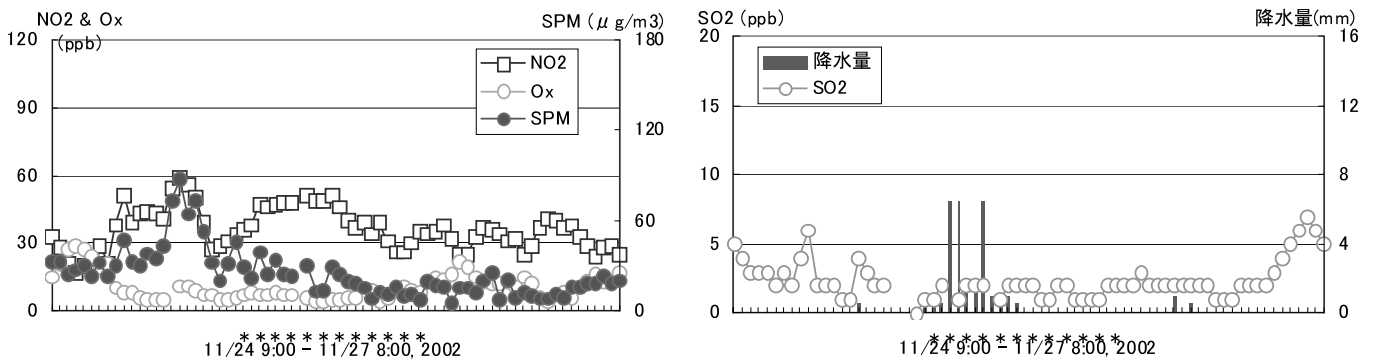
(1) nss-SO₄²⁻の最大沈着日(2001年8月30日)



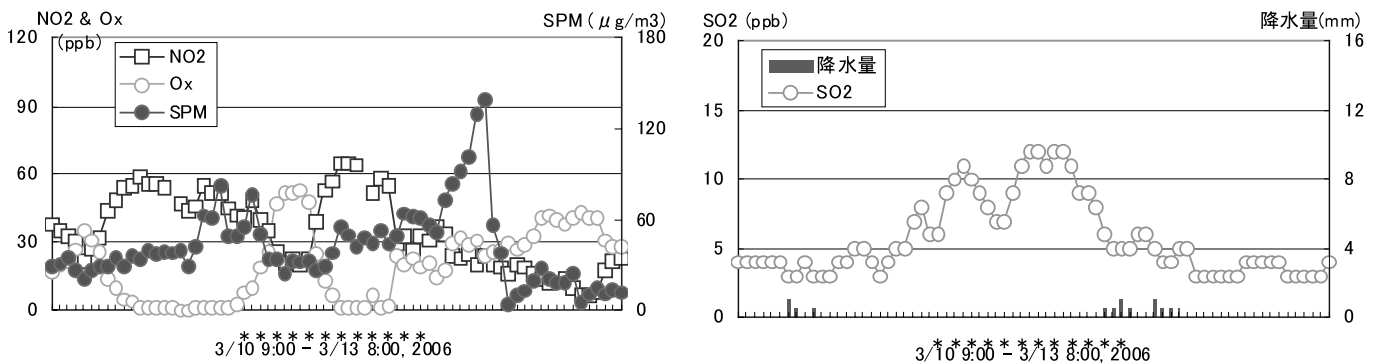
(2) NO₃⁻の最大沈着日(2006年8月13日)



(3) NH₄⁺の最大沈着日(2002年11月25日)

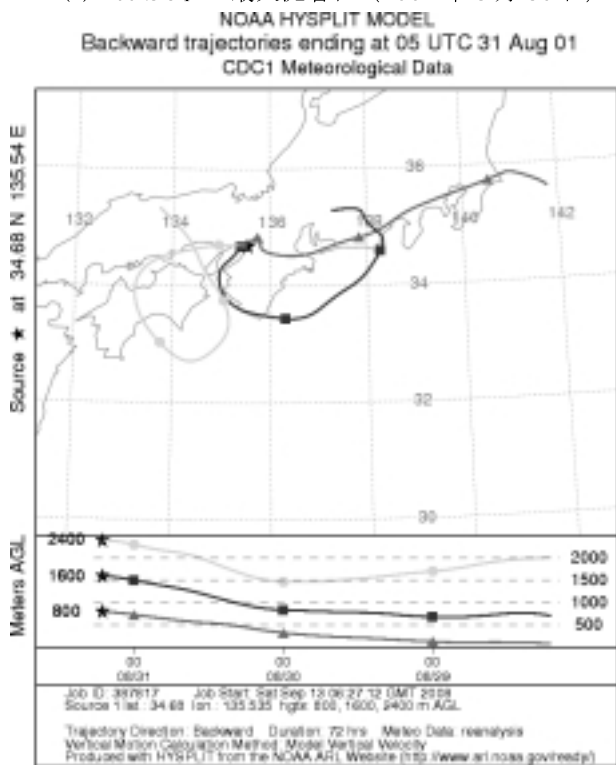


(4) nss-Ca²⁺の最大沈着日(2006年3月11日)

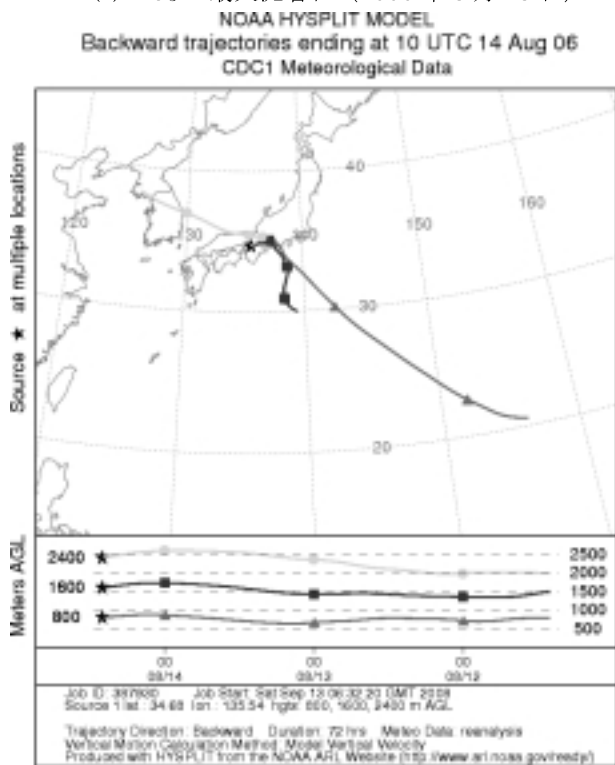


第6図 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺で最も多い湿性沈着日を含む前後日の大気汚染物質(NO₂, Ox, SPM, SO₂)濃度と降水量の時間変化

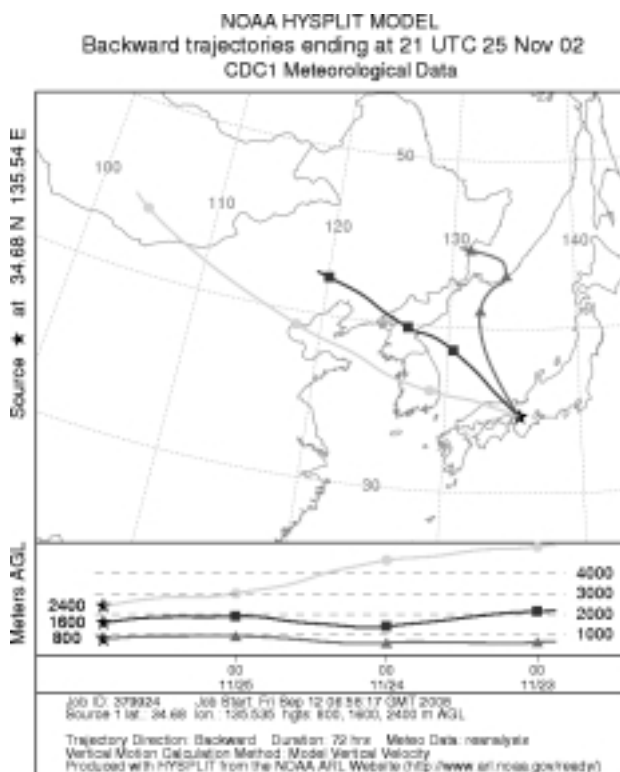
(1) nss-SO₄²⁻の最大沈着日(2001年8月30日)



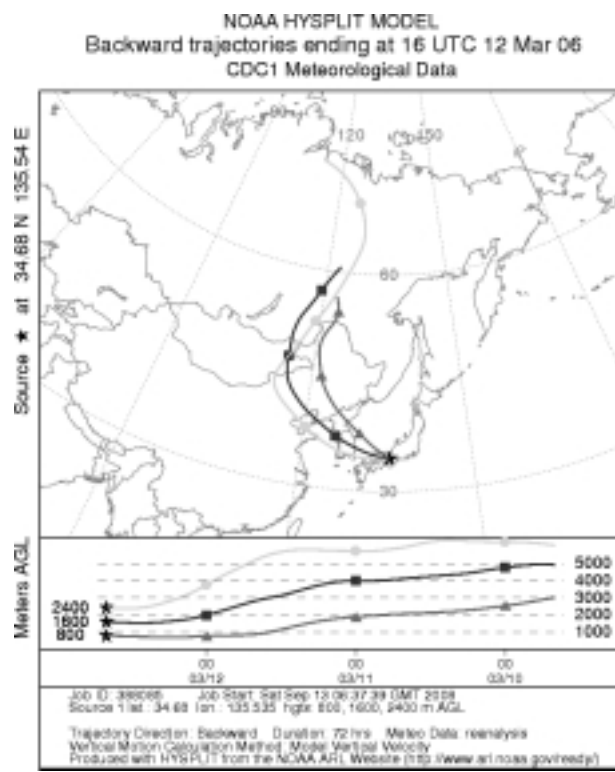
(2) NO₃⁻の最大沈着日(2006年8月13日)



(3) NH₄⁺の最大沈着日(2002年11月25日)



(4) nss-Ca²⁺の最大沈着日(2006年3月11日)



第7図 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺についての最も多い湿性沈着観測日の3日間後方流跡線チャート
モデル: Vertical Velocity, モード: Backward, 位置: 北緯34.680° 東経135.535° 高度1600m
開始時間: 最大降水採取のUTC時間, トラジェクトリ時間: 72時間

ピークがあった。NH₄⁺の場合は、O_x濃度が日中と夜間を通じて極端に低濃度であった。nss-Ca²⁺の最大沈着は2006/3/11にみられ、3/12 7:00の降水量ピークの前に比較的高濃度のSO₂(12ppb)とNO₂(65ppb)のピークが観測されていた。

これらの最高湿性沈着観測日の降水ピーク観測時間(協定世界時に換算)を到達時に設定した場合の後方流跡線を第7図に示す。到達高度は800, 1600, 2400mの3高度、到達緯度経度は当研究所に固定し、HYSPLITにより3日間の後方流跡線解析を実施した。その結果、2001/8/30の流跡線は短距離で分散していたが、第6図からも分かるように、降雨前の比較的高濃度のSO₂とO_xが降水中のnss-SO₄²⁻の高沈着をもたらしたものと考えられた。2006/8/13と2002/11/25は中距離の流跡線であった。前者は、高度の高い2400mとそれより低い1600m, 800mでは全くの逆方向になっていた。降雨前の極端に高い濃度のSPMとNO₂とが1600m以下の太平洋上で高いO_xの酸化的環境の中でNO₃⁻の湿性沈着が多くなったものと思われた。一方、後者は北西方面からの流跡線であり、降水前のO_xが極端に低いことが還元的雰囲気をもたらした(第6図)、NH₄⁺の高沈着に寄与したと考えられた。2006/3/11はSPM濃度が降雨中でも60 μg/m³であり、流跡線より、大陸方面からの長距離輸送と考えられた。

．摘要

8年間を通じた調査の結果、湿性沈着量(mmol/m²)の順位は、多い方からNH₄⁺ > H⁺ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺であった。年度VWMのpH(中和後の酸性度)、pAi(中和前の酸性度)、pHe(有効酸性度)は、それぞれ4.55～4.82, 4.19～4.46, 4.11～4.32であった。粒子状およびガス状成分濃度(nmol/m³)の順位については、それぞれNH₄⁺ > NO₃⁻, SO₄²⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺およびNH₃ > SO₂ > HCl, HNO₃であった。硝酸塩、塩化物、アンモニウムに係わる粒子状とガス状成分濃度には明白な季節変動があった、すなわち、HNO₃とHClのガス状成分は、それぞれ、冬で約10%と20%、夏で約70%と90%であった。NH₃のガス状成分は、冬で約50%から夏で約80%であった。SO₂のガス状成分は、他のガスほど明瞭な季節変動は示さないものの、冬にはやや高かった。

黄砂時には、降水中のCa²⁺, K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻が増加する一方で、海塩成分であるNa⁺, Cl⁻およびNH₄⁺の減少がみられた。大気汚染物質濃度が黄砂の影響を受ける程度は、SPM > PM_{2.5} > SO₂ > NO₂, CO > O_xの順であった。黄砂飛来日の後方流跡線解析では、ほとんどが

アジア大陸からであり、その高度は6000m以下で広く変化していた。

最も多い湿性沈着(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺)のあった日をはさんだ3日間の大気汚染物質(NO₂, O_x, SPM, SO₂)濃度および降水量との関係や後方流跡線解析により検討したところ、NO₃⁻, NH₄⁺の高濃度沈着の原因が分かった。

．謝辞

本モニタリング調査の継続は、かつての仕事仲間であった田口圭介氏、井上香織氏、吉村健一郎氏、畑中弘氏らと共同でなされたものであり、ここに感謝の意を表する。

また、後方流跡線解析に関しては、METEX(国立環境研究所)およびHYSPLIT(NOAA ARL)のウェブサイトを利用したものであり、感謝の意を表する。

．文献

- 1) 全環研酸性雨調査研究部会(2005):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)」, 全環研会誌, 30(2), 58-135.
- 2) 全環研酸性雨調査研究部会(2006):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)」, 全環研会誌, 31(3), 118-186.
- 3) 全環研酸性雨調査研究部会(2007):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度)」, 全環研会誌, 32(3), 78-152.
- 4) 全環研酸性雨調査研究部会(2008):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成18年度)」, 全環研会誌, 32(3), 78-152.
- 5) 玉置元則(1997):「-全公研, 東海・近畿・北陸支部 酸性雨情報交換会のあゆみ」, 全国公害研会誌, 22(1), 33-39.
- 6) 松本光弘, 植田直隆, 青山善幸, 都築英明, 西川嘉範, 田口圭介, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充, 酒井哲男, 北瀬勝(1999):「インファレンシャル法による東海・近畿・北陸地域における乾性沈着量の評価 平成9年度全公研東海・近畿・北陸支部共同調査(乾性沈着量)」, 全公研会誌, 24(4), 190-198.
- 7) 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川嘉範, 田口圭介, 松本光弘(2001):「乾性沈着モニタリングにおける4段ろ紙法の技術的評価」, 大気環境学会誌, 36(5), 308-317.
- 8) 田口圭介(2002):「全国環境研協議会による酸性

- 雨共同調査」, 環境技術, 31(11), 851-856
- 9) 全環研東海・近畿・北陸支部(2004): 「パッシブ簡易測定法の実用化検討 - 全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究(酸性雨) - 」, 全環研会誌, 29(1), 25-35.
- 10) 西川嘉範(2006): 「酸性雨(酸性沈着)と大阪府の関連業務について」, 大阪府環境情報センター所報, 25, 95-102.
- 11) 西川嘉範, 畑中弘(2008): 「大阪府域でのパッシブ簡易測定法による酸性ガスの測定」, 大阪環農水研報, 1, 6-12.
- 12) The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (2000). 6. Quality assurance/quality control. Technical Documents for Wet Deposition Monitoring in East Asia, pp54-62.
- 13) Zeng J., Katsumoto M., Ide R., Inagaki M., Mukai H. and Fujinuma Y. (2003). Data Analysis and Graphic Display System for Atmospheric Research Using PC access via CGER Website (<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.html>). Center for Global Environmental Research
- 14) Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 15) Hara H., Kitamura M., Mori A., Noguchi I., Ohizumi T., Seto S. Takeuchi T. and Deguchi T. (1995). Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, Water, Air, Soil Pollut. 85, 2307-2312.
- 16) 原宏(2000): 「酸性雨とその影響」, 保健婦雑誌, 56(5), 406-412.

屋内におけるガス状亜硝酸濃度

岡 憲司

Measurement of Indoor Gaseous Nitrous Acid

Kenji OKA

Summary

Measurements of indoor and outdoor concentrations for gaseous nitrous acid (HONO) have been performed at a residential area (Habikino city) and an urban site (Osaka city). Indoor HONO concentrations were higher than outdoors. The mean indoor/outdoor concentration ratios were 1.4 (dusk, night) or 3.5 (day). Indoor and outdoor concentrations for HONO had not a high correlation, $R=0.51$ at Habikino or 0.40 at Osaka. Indoor HONO concentrations were found to be well correlated with indoor NO_2 levels; HONO concentrations ranged from 8% to 22% of the measured NO_2 concentrations. These indicate that HONO is produced by NO_2 reacting with interior surfaces in indoor environments and is decomposed by solar radiation in outdoor.

At home using an unvented kerosene space heater, maximum of indoor HONO concentration was 52 ppb and ratios of HONO/ NO_2 ranged from 0.19 to 0.27.

はじめに

遊離酸状態の亜硝酸は希薄な溶液状態でのみ存在し、弱酸性 ($\text{pKa} = 3.35$) で、酸化、還元の両作用を示す化合物として知られている。ガス状亜硝酸は亜硝酸ガスと呼ばれる場合も多いが、農学や生物学の分野では一酸化窒素や二酸化窒素を亜硝酸ガスと呼んでいる報告も多いので、混同を避けるため、本報ではガス状亜硝酸の名称を用いた。

環境大気中におけるガス状亜硝酸の存在は、差分光吸収スペクトル法(DOAS法)により確認されて以来¹⁾、測定法の開発が進められ、その濃度や挙動等が明らかにされつつある。

大気中のガス状亜硝酸は太陽光により容易に光分解されるため、大気汚染物質としては当初注目されなかった。

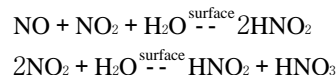


しかし、光分解によって生成されたOHラジカルは、引き続きオゾンやアルデヒド、PAN等の有害成分を生成する事から、光化学スモッグ反応を解明するための重要な成分として注目されている²⁻⁴⁾。

また、それによる健康影響として、395ppbのガス状亜硝酸を3.5時間曝露した健康な成人の粘膜に炎症⁵⁾、

650ppbのガス状亜硝酸を3時間曝露した喘息患者に中程度の肺機能低下や肺炎症状⁶⁾が報告されている。疫学調査では、ガス状亜硝酸濃度とぜい鳴などの呼吸器症状との間に有意の関係は認められなかったが、肺機能低下は認められている⁷⁾。

大気中におけるガス状亜硝酸は、二酸化窒素や一酸化窒素が水と粒子等の表面で不均一相反応して生成されるのが主であると考えられている(均一相では非常に遅い)^{8,9)}。



屋内では壁や器物によって容積当たりの表面積(以下、比表面積)が大きくなっているから、この反応は促進され、かつ太陽光による分解もないから高濃度が出現する可能性がある。

大阪市街におけるガス状亜硝酸の挙動については既報¹⁰⁾した。しかし、上述のようにガス状亜硝酸はその健康影響が危惧される成分でありながら、多くの人々が一日のほとんどを過ごしている屋内において高濃度が予想されるに関わらず、ガス状亜硝酸の屋内における挙動は明らかにされていないので、その屋内濃度について調査した。

調査方法

2.1 捕集, 分析

1) ガス状亜硝酸

スルファニルアミド高速バブリング捕集法¹¹⁾によった。

吸収液：1%スルファニルアミド/3.6%塩酸

バブラー：全容積200mL，全高25cm，上部球径7cm．バブリング部は管径2.6cm，管長17cm，ノズル部径0.6cm．なお，上部球内部にアーチ状にたわませたテフロン板を装着し，高速バブリングによって跳ね上がってくる吸収液を遮って還流させた．

用いたサンプリング系をFig.1に示した．前段のテフロンフィルター（住友電工，フロロポアAF07P）によって粉じん除去後，吸収液20mLを入れたバブラー2段に大気を20L/分で各々1時間捕集した．なお，バブラーは氷水浴に浸し，サンプリング中の吸収液の蒸発を抑制した．

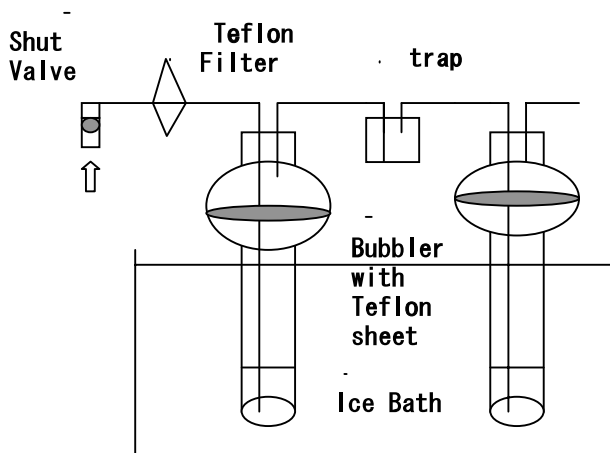


Fig.1 Schematic diagram for the measurements of ambient HOMO.

Absorption solution: 0.1% Sulfanyl Amide / 3.6% HCl 20mL
Air sampling rate: 20L/min

サンプリング終了後，吸収液を入れたバブラーのサンプリング前後の重量差から残存する吸収液量を求めた．本サンプリング条件では最大5mLの吸収液減量があった．その吸収液8mLを分取し，1%スルファニルアミド/10%塩酸1mLを加え，5分放置後，0.1%ナフチルエチレンジアミン塩酸塩1mLを加え，540nmにおける吸光度を測定した．本法によるガス状亜硝酸および二酸化窒素ガス捕集率はFig.2, Fig.3に示すように，それぞれ95%以上，0.5%以下であるから¹¹⁾，1段目バブラー検出NO₂量より2段目バブラー検出NO₂量を差し引く差分法により，二酸化窒素による干渉を補正して，ガス状亜硝酸濃度を求めた．

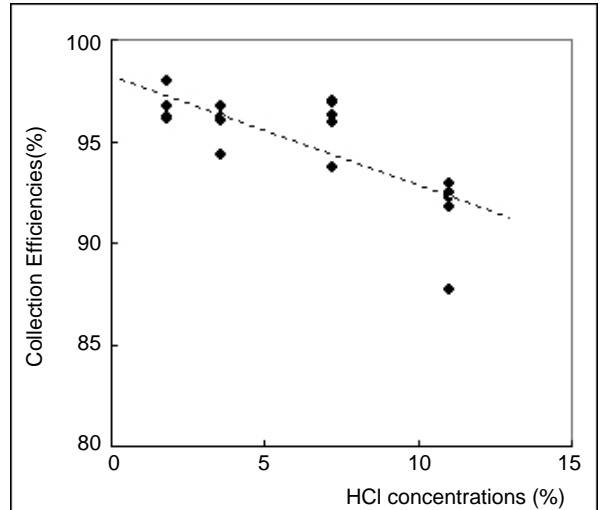


Fig.2 Effect of HCl concentrations in Sulfanyl Amide solution on Collection Efficiencies for HONO
0.1ppm HONO × 20L/min × 30min

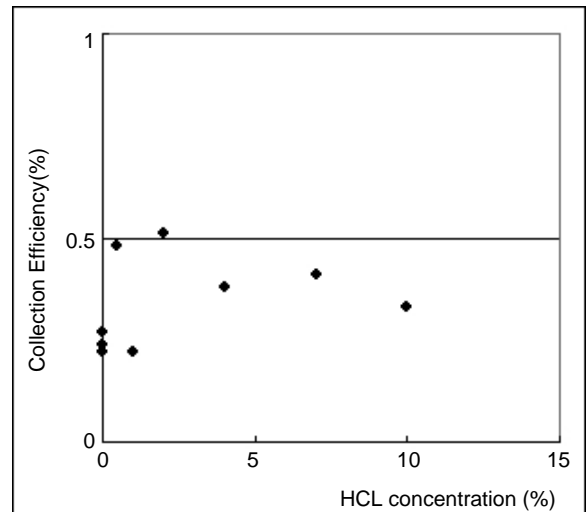


Fig.3 Effect of HCl concentrations in Sulfanyl Amide solution on collection efficiencies for NO₂
0.4 ~ 0.5ppm NO₂ × 20L/min × 1hr

2) 二酸化窒素

NaI-NaOHフィルター法¹²⁾によった．すなわち，9% NaI-1%NaOH-5%グリセリン/エタノール溶液中に47mm径のグラスファイバーフィルター（アドバンテック，GB100R）を浸漬，乾燥してNaI-NaOHフィルターを作成し，このNaI-NaOHフィルターに3L/分で1時間，大気を通気捕集後，捕集フィルターを20mL純水に超音波抽出して，スルファニルアミド-ナフチルエチレンジアミン法により二酸化窒素濃度を分析した．なお，本法による二酸化窒素濃度は測定原理上，ガス状亜硝酸も含んだ測定値である．

2.2 調査地点、箇所

- 1) 大阪府羽曳野市はびきの (郊外, 住居地域): 木造二階建て民家の一階リビング (床面積50m², フローリング, 壁クロス張り) または二階廊下部分で屋内濃度を, 二階ベランダで屋外濃度を測定した .
- 2) 大阪市東成区 (大市街, 準工業地域): 大阪府環境農林水産総合研究所の三階実験室 (鉄筋コンクリート, 約300m²床リノリウム) で屋内濃度を, 窓から屋外濃度を測定した . 測定時はほぼ無人である .

結果および考察

3.1 非暖房期の屋内亜硝酸ガス濃度

羽曳野市・民家の一階リビングで '06年4月25日18時~24時に, 二階廊下で8月30, 31日17時~22時に測定したガス状亜硝酸の屋内外濃度をFig.4aに示した . また, 当研究所三階実験室内外での '06年4月13,14日, 5月16日の日中におけるガス状亜硝酸濃度もFig.4bに示した . 二酸化窒素については屋内外の濃度に一定の傾向は認められないが, ガス状亜硝酸の羽曳野市での屋内濃度は平均1.8ppb (0.9~3.3ppb), 大阪市では平均3.7ppb (1.9~

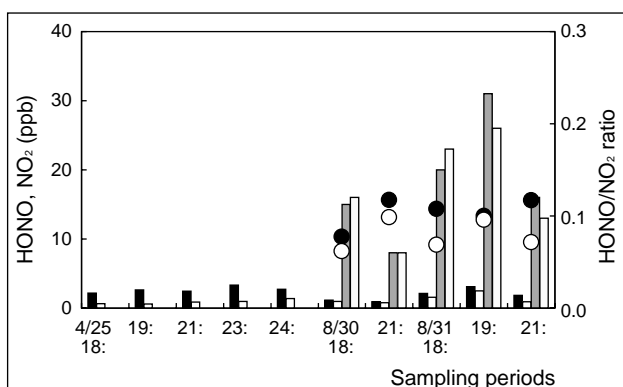


Fig.4a Indoor HONO and NO₂ concentrations in the house at Habikino city

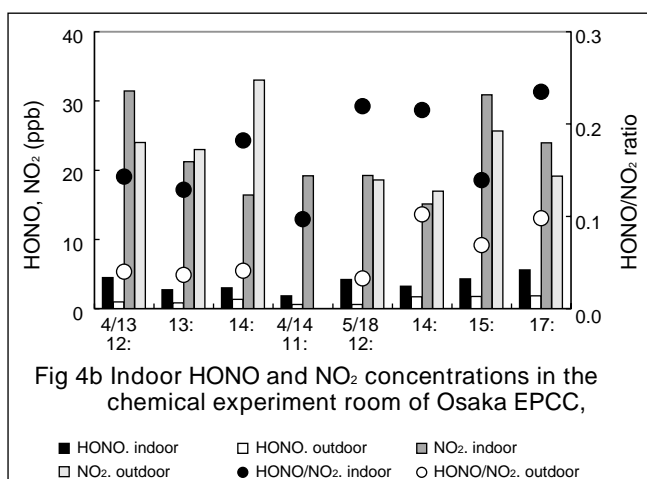


Fig.4b Indoor HONO and NO₂ concentrations in the chemical experiment room of Osaka EPCC,

■ HONO. indoor □ HONO. outdoor ▨ NO₂. indoor
 □ NO₂. outdoor ● HONO/NO₂. indoor ○ HONO/NO₂. outdoor

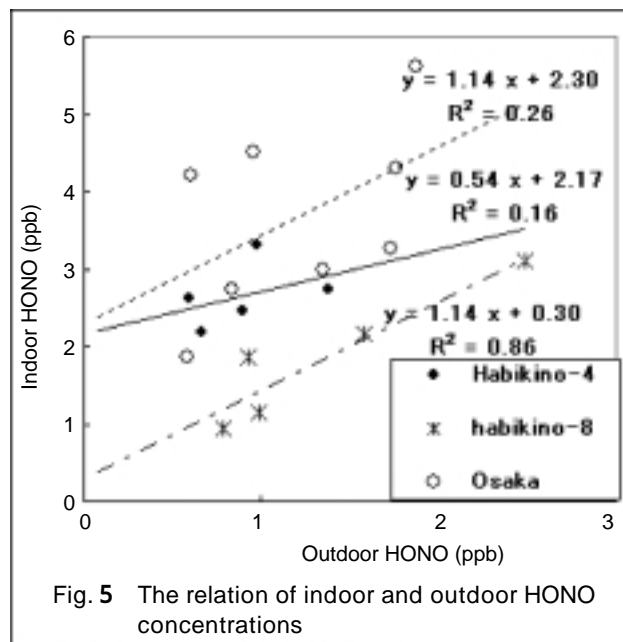


Fig. 5 The relation of indoor and outdoor HONO concentrations

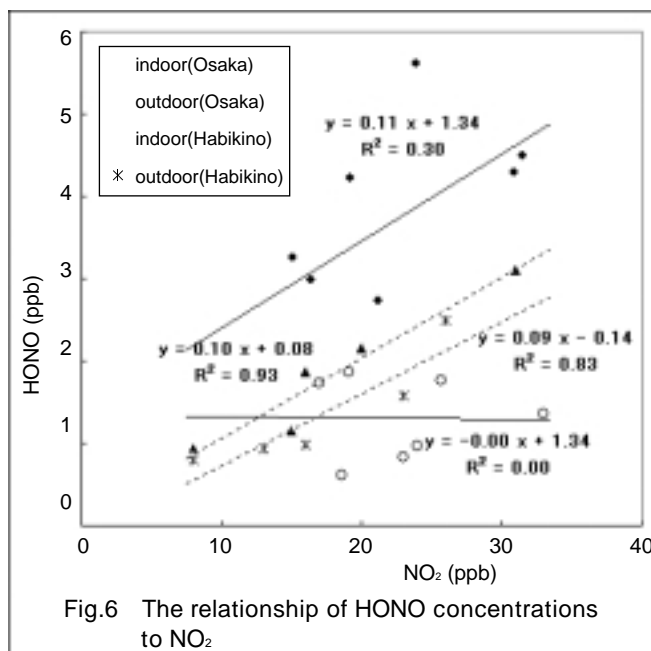
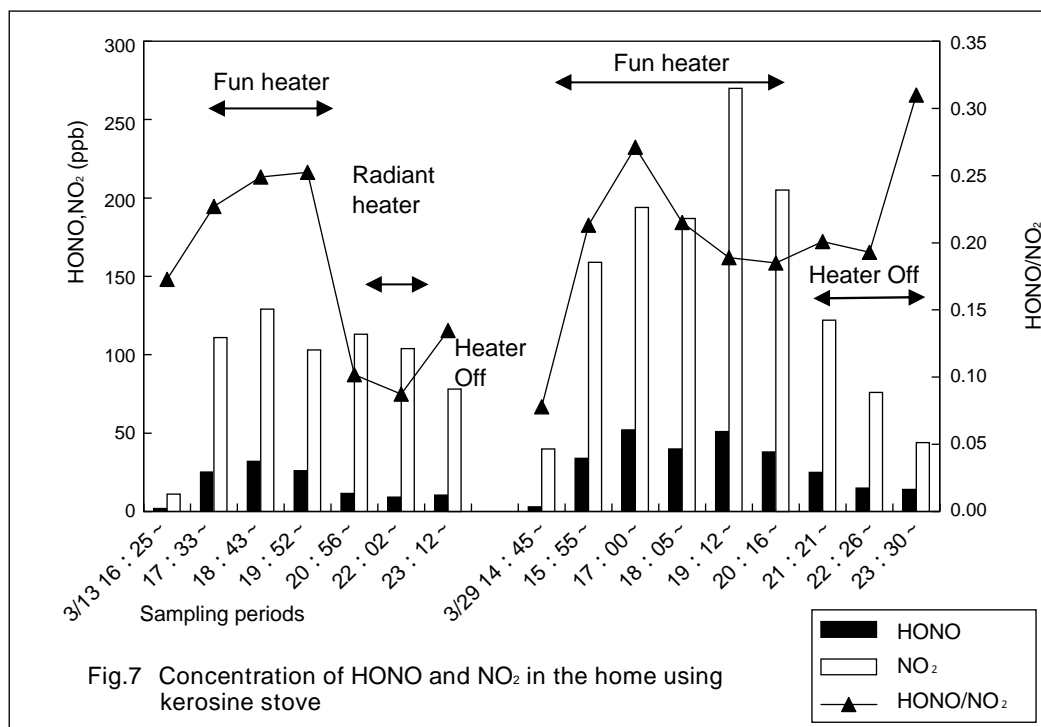


Fig.6 The relationship of HONO concentrations to NO₂

5.6ppb)であり, それぞれ屋外より平均1.4倍 (1.2~4.5倍) および3.5倍 (1.9~7.0倍) の高濃度を示した . ガス状亜硝酸は二酸化窒素や一酸化窒素と水とが粉塵等の表面を反応の場とする不均一相反応によって生成される^{8,9)}が, 屋内では屋外より壁や床, カーテン, 家具, 器物等によって表面積が大きいから, この反応が促進されたのであろう . さらに大阪市のデータは日中のデータであり, 屋外においてはガス状亜硝酸の光分解による減少があるため, 比率が大きくなったと推定される . ガス状亜硝酸の屋内と屋外濃度との関係をFig.5に示した . 窓を開けていた羽曳野市8月のデータ (図中のHabikino-8) は両者の相関が良いが, 窓を閉めていた他のデータでは両者の相関はよくなく, 屋内のガス状亜硝酸濃度は屋外濃度に依



存しない事が示された。ガス状亜硝酸の原因物質である二酸化窒素との関係をFig6に示した。日中の試料である大阪市屋外試料ではガス状亜硝酸が光分解されて無関係であったのを除き、大阪市屋内試料では20%危険率で有意の弱い相関が、羽曳野市屋内、屋外試料ではそれぞれ1%、5%危険率で有意の良い相関が認められ、ガス状亜硝酸は二酸化窒素から生成されていることが示された。また、ガス状亜硝酸/二酸化窒素濃度比は大阪市屋内で平均0.17(0.10~0.22)、屋外で平均0.06(0.03~0.10)と、屋内におけるガス状亜硝酸の存在比が高く、屋内におけるガス状亜硝酸の生成促進を示唆していた。窓を開けていた羽曳野市屋内でも平均0.10(0.08~0.12)、屋外で0.08(0.06~0.10)と、大阪市の場合ほど顕著ではないものの同様な傾向が見られた。しかし、回帰式の勾配には差は認められず、屋内の高濃度は切片の差となって現れており、二酸化窒素に関係しないガス状亜硝酸の別発生源の可能性もあるが、今回の調査試料数は少なく、今後の検討課題としたい。

3.2 灯油ストーブ使用の屋内亜硝酸ガス濃度

ガス状亜硝酸の発生源としてはストーブ¹³⁾、台所ガスコンロ¹⁴⁾等からの一次発生も報告されている。羽曳野市・民家の一階リビング(隣室との戸を開けて約50m²)に開放型の石油ファンヒーター(最大燃料消費量:0.31L/時間)または芯燃焼反射型石油ストーブ(同:0.28L/時間)を設置、暖房して、2m離れた箇所で測定した。結果をFig7の3/13に示した。ストーブ使用前には室温10℃、二酸化窒素

濃度:11ppb、ガス状亜硝酸:1.9ppbであったのが、石油ファンヒーター点火後、それぞれ18℃、約100ppb、25~32ppbへ上昇し、HONO/NO₂比は25%に達した。その後、芯燃焼反射型ストーブに変更すると、室温は14℃に低下、二酸化窒素は約100ppbと同レベルであったが、ガス状亜硝酸は10ppbと半減し、HONO/NO₂比は大きく低下した。燃焼方法の違いによって、ガス状亜硝酸の一次発生機構が異なるのであろう。隣室との戸を閉めて(約30m²)行った結果をFig7の3/29に示した。点火前には二酸化窒素:40ppb、ガス状亜硝酸:3ppbであったのが、点火後には二酸化窒素:約200ppb、最高270ppbを、ガス状亜硝酸は34~52ppbを示し、HONO/NO₂比は約20%、最高27%を示した。

観測されたガス状亜硝酸濃度は曝露試験において健康影響が報告されている濃度^{5,6)}の約1/10に相当する高濃度であり、健康影響が危惧される。また、観測された二酸化窒素濃度は、ストーブ暖房している室内における松村ら¹⁵⁾の報告(275ppb:ファンヒーター、220ppb:反射式)と、同レベルであった。

また、観測されたガス状亜硝酸濃度とHONO/NO₂比は一般環境大気¹⁰⁾より約十倍高い値である。燃焼により生成される窒素酸化物は一酸化窒素がほとんどであり、それが酸素酸化されて二酸化窒素に変化するとされているが、Dateら¹⁶⁾は燃焼炎近傍での一酸化窒素の酸化プロセスを検討して、酸素を含むメタンの燃焼炎近傍で生成されたHOO・ラジカルが一酸化窒素を急速に二酸化窒素へ酸化する反応モデルを作成した。



さらに、OH・は一酸化窒素と反応してガス状亜硝酸を生成する。



HONO/NO₂比が高い値となったのは、このような反応プロセスによって燃焼源からのガス状亜硝酸の一次発生があるためであろう。

消火後、二酸化窒素とガス状亜硝酸の濃度は減少したが、二酸化窒素の減少に比べ、ガス状亜硝酸の減少は小さく、HONO/NO₂比は増加した。ストーブからのガス状亜硝酸の発生が止まっても拡散、換気、表面への収着分解等による減少速度を上回るガス状亜硝酸の二次生成があるためと推定される。

摘 要

ガス状亜硝酸の屋内濃度および灯油ストーブを暖房使用している室内での濃度を調査した。

- 1) 羽曳野市（住居地域）での屋内濃度は平均1.8ppb（0.9～3.3ppb）、大阪市（準工業地域）では平均3.7ppb（1.0～5.6ppb）であった。いずれも多くの人々が一日のほとんどを過ごしている屋内濃度は屋外濃度より高濃度であり、HONO/NO₂濃度比も屋内の方が大きかった。屋内では壁や家具等によって、NOやNO₂と水との不均一相反応の反応場となる広い表面が提供されており、ガス状亜硝酸生成反応が促進されたためと推定される。
- 2) 灯油ストーブ使用室内では最高52ppbと、曝露試験において健康影響が報告されている濃度の約1/10に相当する高濃度が測定され、HONO/NO₂濃度比も環境より約10倍高かったことから、ストーブから大量のガス状亜硝酸が発生したものと推定された。また、使用したファンヒーターと芯式反射型ストーブの差も大きかった。

引用文献

- 1) Perner D. and Platt U. (1979). Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys.Res.Lett.*, 6:917～920.
- 2) Harris G.W.,Carter W.P.L,Winer A.M.,Pitts J.N., Platts U. and Perner D. (1982). Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for the predictions of ozone-precursor relationships, *Environ. Sci.Technol.*, 16:414～419.
- 3) Aliche B.,Geyer A.,Hoftzumahaus F.,Holland S., Konrad J.,Schfer J.,Stutz A.,Volz-Thomas and Platt U. (2003). OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, *J.Geophys.Res.*, 108:8247.
- 4) Jenkin M.L., Cox.R.A.and Williams D.J. (1988). Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour; *Atmos. Environ.* 22:487～498.
- 5) Rasmussen T.R.,Brauer M.and Kjargaad S. (1995); Effects of Nitrous Acid Exposure on human mucous membranes, *Amer.J.Respir.Crit.Care Med.*, 151:1504～1511.
- 6) Beckett W.S.,Russi M.B.and Haber A.D. (1995). Effect of Nitrous acid on lung function in asthmatics, *Environmental Health Perspectives*,103:372～375.
- 7) Jarvis D.L.,Leaderer B.P.,Chinn S.,Burney P.G. (2005). Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults, *Thorax*, 60:474～479.
- 8) Sjodin A.and Ferm M. (1985);Measurements of Nitrous acid in an urban area,*Atmos. Environ.*, 19,985～992.
- 9) Atkinson R.,Carter W.P.L.,Pitts J.N. and Winter A. M. (1986);Measurements of Nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*, 20,408～409.
- 10) 岡憲司 (2008). 大阪一都市域におけるガス状亜硝酸の挙動. 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告. 1:13～21.
- 11) 岡 憲司, 竹中 規訓, 坂東 博 (2005). 大気中ガス状亜硝酸濃度の簡便な測定法, 大阪府環境情報センター所報, 24:65～71.
- 12) 池谷有理, 太田幸雄, 村尾直人, 山形定 (2001). フィルターを用いた大気中NO₂濃度測定法の検討.第42回大気環境学会年会講演要旨集. 298.
- 13) Pitts J.N.,Wallington T.J.,Biermann H.W.and Winer A.M. (1985). Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment. *Atmos. Environ.*, 19:763～767.
- 14) Willers S.M.,Brunekreef B.,Oldenwening M.,Smit H.A.,Kerkhof M.and De Vries H. (2006). Gascooking, kitchen ventilation,and exposure to combustion products, *Indoor air*, 16:65～73.
- 15) 松村年郎, 長田英二, 小嶋茂雄 (1993). 冬季一般家庭における室内汚染について.大気環境学会誌. 28(3):140～152.
- 16) Date S.,Akutsu Y.,Arai M. and Tamura M,(1997). Oxidation of nitrogen oxides in exhaust gases immediately after emission into the atmosphere (). 大気環境学会誌. 33(4):208～223.

パルスジェット方式による乳酸菌乾燥の試み

因野 要一・西村 和彦・平康 博章・窪谷 篤芳*

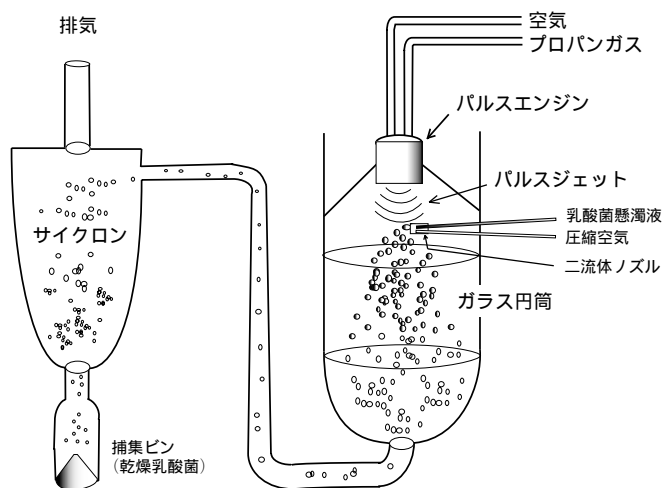
はじめに

近年、吸収性や反応性など既存の物質に新しい機能性を付与する技術としてナノテクノロジーが注目され、微粒子を作製する粉体化技術が急速な進歩をとげている⁴⁾。この乾燥、粉体化技術のひとつとしてパルスジェット方式が開発され³⁾、乳酸菌の乾燥¹⁾や薬品の溶解性改善⁷⁾、サブミクロンサイズの無機触媒の作製⁸⁾に応用されようとしている。この方法はプロパンガスを燃料としたパルスエンジンによりパルスジェット（超音波100Hz~1kHzと熱風）を発生させ、溶液やスラリーおよびエマルジョンを効率的に乾燥させるものである。この乾燥法は60-70℃で瞬時的（1/100s）に乾燥を行うために、必要熱エネルギーも少ないことから、熱による蛋白質変性が起こりにくいと考えられ、乳酸菌を生菌のまま低コストで連続的に乾燥できることが期待される。また、乾燥時に運動エネルギーが負荷されるため、微粒子ができやすいとも言われている。乳酸菌の乾燥粉体化技術としては、乳酸菌の活性が乾燥中の熱や空気中の酸素により失われることが多いため、真空凍結乾燥法が主流であった。しかし、真空凍結乾燥法は、電気代などの生産コストがかかり、連続処理が困難なことから、大量処理には不向きであるとされてきた。そこで、今回、新しく開発されたパルスジェット方式により、乳酸菌の乾燥微粒子化の連続処理について検討した。

材料および方法

1) 実験装置

本研究に用いたハイパルコンミナラボテスト機（パルテック株式会社）（処理量0.5kg/時、熱量500kcal/時）の概略図を第1図に示した。この装置はプロパンガスを燃料とするエンジン（1,300Hz）と二流体ノズル（溶液噴霧器：500ml/時）、ガラス円筒（内径50cm）、粒子捕集サイクロンなどからなっており、パルスジェットの吹き出し口直下に、二流体ノズルから原料溶液（乳酸菌懸濁液）が噴霧される。この二流体ノズル内部ではそれぞれ別の配管



第1図 パルスジェット

から来た乳酸菌懸濁液と圧縮空気が混ざり、微細な霧を吹き出せる構造となっている。噴霧された霧は瞬時的（1/100s）に乾燥され、サイクロン中で捕集されて、捕集ビンにたまる。

2) 乳酸菌の培養と生菌数の測定

Lactobacillus plantarum 1コロニーを白金耳で50mlの乳酸菌用MRS Broth培地（日本ベクトン・ディッキンソン株式会社）に植菌し、25℃で48時間静置培養したものを第1シードとし、次いで、別途調製したMRS Broth培地450mlに植菌し、メイン培養として、25℃、48時間静置培養した。培養後の生菌数は培養液を10の7乗から8乗に希釈後、希釈液50μlをBCP（BCP加プレートカウントアガール、ニッスイ株式会社）寒天培地、MRS寒天培地に塗布した後25℃、48時間培養する事により測定し、CFU（Colony Formation Unit:発生コロニー数）で示した。

3) 乳酸菌生菌体の乾燥

乳酸菌培養液450mlを5℃で遠心分離（8,000rpm：12,000g、20分間）し、菌体（6.2~7.3g）を沈殿させて回収した。この菌体に5%（W/V）スキムミルク（雪印乳業株式会社）、5%（W/V）各種糖類を懸濁、溶解させた水

*パルテック（株）（PULTECH Corporation）

Yoichi INNO・Kazuhiko NISHIMURA・Hiroyuki HIRAYASU・Atsuyoshi KUBOTANI*

Production of Living Lactic Acid Bacterium in Powder by the Pulse Shock Wave Dryer System

溶液500mlを加え、菌体を均一に懸濁、分散させた。この菌体懸濁液をハイパルコンミラボテスト機を用いて、乾燥室温度70℃、処理量500ml/時の条件で運転し、乾燥乳酸菌粉末を得た。乾燥後の生菌数も2)の培養液の方法と同様に測定した。

4) 乾燥粉末の分析調査

乳酸菌の生存率の計算は乾燥後の乳酸菌粉末1g中の生菌数を乾燥前の懸濁液1ml中の菌数で割り、乾燥前の固形物(100-水分%)を乾燥後の固形物で割った係数をかけることによって求めた。すなわち、生存率(%) = 乾燥後菌数 / 乾燥前菌数 × (100 - 乾燥前水分%) / (100 - 乾燥後水分%) × 100の式で求めた。

パルスジェットにより作製した乾燥粉末の安全性を調査するために、燃料の精製が不十分であると発生する窒素酸化物、硫酸酸化物および燃焼が不完全な場合に発生すると考えられるベンゾ[a]ピレン含量を測定した。試料は10%トレハロース水溶液を乾燥温度70℃で乾燥した粉末を用い、硝酸イオン(NO₃)、亜硝酸イオン(NO₂)、亜硫酸イオン(NO₃)含量はイオン試験紙法(Merck, リフレクトクワント)⁶⁾で、ベンゾ[a]ピレン含量は衛生試験法注解2005の方法(HPLC, 蛍光検出)⁵⁾で行った。

・結果および考察

1) 乳酸菌の乾燥および生存率

当初、トレハロース10%の等張溶液(330mOsm)に懸濁したものを乾燥したが、乳酸菌の生存率は1%以下であった。

そこで、スキムミルクを5%加えることにより¹⁾、乳酸菌の生存率が飛躍的に向上した。5%スキムミルク、5%トレハロース懸濁液で乾燥した結果を第1表に示した。25℃、48時間静置培養した後の菌数は、4~5×10⁹ CFU、乾燥後の乳酸菌数は1~2×10¹⁰ CFUとなり、MRS

第1表 乾燥乳酸菌の生存率(5%スキムミルク、5%トレハロース懸濁液)

	乾燥前 (菌体懸濁液1ml) 原液cfu/ml	乾燥後 (粉末1g) cfu/g	生存率* (%)
水分(%)	90	10	
MRS培地	4.2×10 ⁹	1.7×10 ¹⁰	45.0
BCP培地	5.4×10 ⁹	1.2×10 ¹⁰	24.7

生存率* = 乾燥後菌数 / 乾燥前菌数 × (100 - 乾燥後水分%) / (100 - 乾燥前水分%) × 100

寒天培地、BCP寒天培地で数値は異なるものの、それぞれ45.0%、24.7%の生存率を得た。この生存率は、文屋ら¹⁾の生存率58.2%より劣るが、文屋らは、乾燥室温度60℃の低温で、処理量2L/時で乾燥処理を行ったが、当所の500ml/時の実験装置では、乾燥室温度60℃では、乾燥粉末の水分が20%以上で、飴状となり、十分な乾燥粉末が得られなかった。パルスジェット(超音波100Hz~1kHzと熱風)を発生させ、溶液やスラリーおよびエマルジョンを瞬間的(1/100s)に乾燥させるために、熱によるタンパク質変性が起こりにくいと考えられ、乳酸菌を生菌のまま連続的に乾燥できることが期待されたが、乾燥雰囲気温度は60℃以下で一気に乾燥しなければ高い生存性が得られないことが明らかになった。BCP寒天培地とMRS寒天培地で生存率が異なるのは、デキストロス濃度がMRS寒天培地の1%に対してBCP寒天培地では0.1%と低いため、25℃、48時間ではコロニーの生育が不十分で肉眼で確認できるまで生育せず、コロニー計測から漏れているおそれがある。また、菌数計測シャーレのコロニーの大きさが乾燥後では乾燥前のものより小さく、乾燥処理により、何らかのショックを受けていることも考えられた。

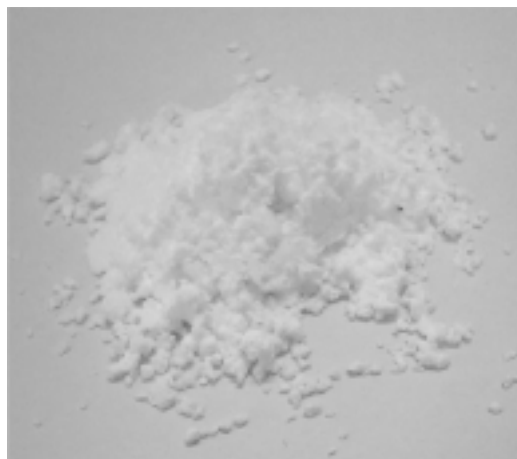
続いて各種糖類およびスキムミルク懸濁液を用いてパルスジェット乾燥を行った後の生存率を第2表に示した。BCP寒天培地で24.4~38.7%、MRS寒天培地で23.3~48.1%とトレハロースでやや低く、グルコース、スクロースで高かったが、グルコースを用いた場合、乾燥粉末は粘着性があるため、利用性に難があった。真空凍結乾燥法の乳酸菌の生存率は、文屋ら¹⁾は18.8%、加香ら²⁾は70%前後と文献により、ばらつきがあり、仮に70%程度としても、必要電気量が多く、乾燥コストが高くなる難点がある。このパルスジェット方式は乾燥に必要なエネルギーコストで、真空凍結乾燥法の10分の1以下と試算され、生存率はその半分としても、生存乳酸菌量の回収コストは2~3割に低減されることが期待できる。

2) 乳酸菌の乾燥粉末性状

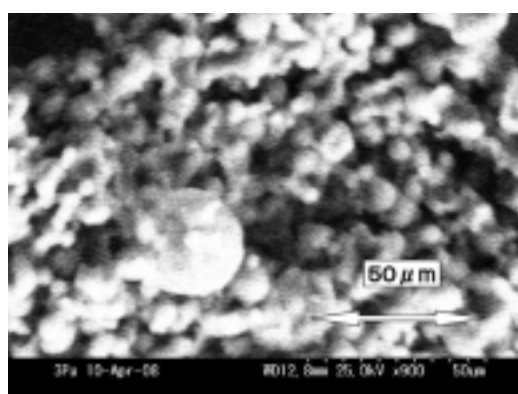
第2図に乳酸菌の乾燥粉末の写真を示した。乾燥物は

第2表 各種糖類添加による乳酸菌の生存率

各種糖類	生存率(%)	
	(BCP培地)	(MRS培地)
トレハロース	24.4	31.1
スクロース	28.0	48.1
ラクトース	30.2	23.3
グルコース	38.7	46.9



第2図 乳酸菌の乾燥粉末写真



第3図 乳酸菌乾燥粉末の電子顕微鏡写真

非常に微粒子でなめらかであり、水分は5~17%であった。続いて第3図に乳酸菌の電子顕微鏡写真を示した。丸い粒径(5~20 μm)の粒子が確認されたが、乳酸菌(*Lactobacillus plantarum*)は直径0.6 \times 長さ2~8 μm のグラム陽性杆菌であるので、この微粒子が懸濁液中に存在した乳酸菌であるとは考えにくい。しかし、乾燥粉末は水分10%前後であるので、萎縮、あるいは重なり合っていることも考えられ、乾燥した乳酸菌がどのような形態を取っているかは今後、詳細な検討が必要である。

3) 有害物の分析

二糖類であるトレハロース乾燥粉末より、水抽出を行ったものについて、硝酸イオン、亜硝酸イオン、亜硫酸イオンを測定した結果、いずれも検出限界以下(硝酸イオン<20mg/kg, 亜硝酸イオン<2mg/kg, 亜硫酸イオン<40mg/kg)であった。ベンゾ[a]ピレンもトレハロース乾燥粉末からは検出されず(<2 $\mu\text{g/kg}$)、不完全燃焼は起こっていないと考えられた。以上のことより、パルスジェットにより作製されたトレハロース乾燥粉末は有害物質を含んでいないものと考えられた。

今回、パルスジェットを用いて機能性を保持した有機性微粒子の作製を目指して、乳酸菌の生きたままの乾燥

について検討した結果、約30%の生存率で、70%以上と言われる真空凍結乾燥法より低いものの、安価、連続的、短時間で乳酸菌の微粒子乾燥粉末を得ることができた。粒径については5~20 μm で、乳酸菌1菌体の粒子は作製できなかったが、微粒子が作製できた。安全性についても、燃焼による窒素酸化物、硫黄酸化物および不完全燃焼物の発生は認められなかった。

本研究は、(独)科学技術振興機構革新技術開発研究事業の一部をパルテック株式会社から受託し、同社製装置(ハイパルコン)を用いて行ったものである。

・摘要

パルスジェットにより、5%スキムミルクおよび5%各種糖類に懸濁した乳酸菌(*Lactobacillus plantarum*)を70%で乾燥した結果、安価、連続的に約30%生存率の微粒子乾燥粉末(水分4~17%)を得た。粒径は5~20 μm であった。乾燥粉末中の硝酸イオン、亜硝酸イオン、亜硫酸イオン、ベンゾ[a]ピレンはいずれも検出限界以下(硝酸イオン<20mg/kg, 亜硝酸イオン<2mg/kg, 亜硫酸イオン<40mg/kg, <2 $\mu\text{g/kg}$)であった。

・引用文献

- 1) 文屋秀雄・西村和彦：特許 特開 2006-197829 微生物菌体の乾燥方法
- 2) 加香芳孝・青木孝良・柳田宏一・小野田實・花田博之(1985)凍結乾燥乳酸菌の実用性に関する研究。鹿大農場研報。10:29-38。
- 3) 小南清和・窪谷篤芳・米原 稔・貴嶋俊二・小野功一：特許 特開 平7-110110 パルス燃焼器
- 4) 窪谷篤芳・清藤勝弘(2008)パルスジェットによる難溶解性薬物の溶解性改善および微粒子合成の応用。化学装置。No.4:77-82。
- 5) 日本薬学会編(2006)衛生試験法・注解2005。p509-510, 金原出版, 東京。
- 6) Reflectquant, Nitrate(116971), Nitrite(116973), Sulfite(116987), Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany。
- 7) 安井真一郎・米澤頼信・砂田久一(2008)。パルス衝撃波による乾燥システムを用いたプランルカスト水和物の溶解性改善, 薬剤学, 68(1):59-66。
- 8) Widiyastuti W., Wang Wei-Ning, Purwanto Agus, Wuled Lenggoro I., and Okuyama Kikuo (2007)。A Pulse Combustion-Spray Pyrolysis Process for the Preparation of Nano- and Submicrometer Sized Oxide Particles, J. Am. Ceram. Soc., 90(12):3779-3785。

ミツバ種子の熱処理による立枯病の防除

瓦谷光男・瓜生恵理子*・西田真子*・根来淳一*・岡田清嗣・中曽根渡・内山知二

はじめに

大阪府のミツバ生産は、貝塚市、和泉市等で年間700 t 余り（全国7位）で、その大半は養液栽培である。養液栽培におけるミツバの主要病害は、立枯病、根腐病、菌核病で、罹病残渣や汚染種子からの感染が問題となる。特に*Rhizoctonia solani*によって引き起こされる立枯病は育苗床で発生することが多く、汚染種子に由来すると考えられるが、種子消毒のための登録農薬がなく防除対策に苦慮していた。近年の減農薬の要望の高まりとともに、熱処理による種子消毒法が注目されるようになり、水稻の温湯消毒が各地で普及しつつある^{1,2)}が、ミツバでは最近の藤田ら³⁾の例を除いて詳細な試験例が見られなかった。また、ミツバ種子の乾熱消毒法として推奨されている条件⁴⁾には、発病の可能性のある温度域が含まれており、詳細な条件の検討が必要と思われる。本試験では、この両種子消毒法によってミツバ立枯病を防除する際の最適な条件を検討した。

材料および方法

府内産地では一般的に、購入したミツバの乾燥種子を激しく攪拌するなどしてよく水洗し、菌核等を含むゴミを除いて1日程度水に浸けた後、水を切って冷蔵し随時播種される。この一連の操作の中で種子消毒は、水洗前（乾種子）、水洗後（冷蔵前）、冷蔵後（播種直前）のいずれかの段階で行うことが考えられるので、ここでは水洗前または冷蔵後に熱処理を行い、処理温度、処理時間による立枯病防除効果と種子発芽率を調査することとした。温度の測定は、正確を期すため、媒体に標準温度計の全身を浸すことにより行った。

1. 購入したミツバ種子の立枯病発生率を調べるため、約5 g（約1600粒）を1時間程度かけて数回水洗した後、径8 cmのプラスチック製アイスクリームカップ中で水に浸したウレタンスポンジ（4.7×4.7×2.9cm）上に重ならない程度に密集して播種し（250~300粒）、25℃多湿

条件下に置いて20日後に発病を調査した。わずかでも立枯病の発生したスポンジは発病と判定した。入手した品種は先覚（柳川採種研究会）A、先覚B、先覚C、先覚D、先覚E（A・B・C・D・Eはロットの違い）、関西白茎三ツ葉（タキイ）、白茎みつば（赤松種苗）の3品種7ロットであった。1ロット当たり4連で試験を行い、各連の発病の有無を調べた。これを2回反復した。

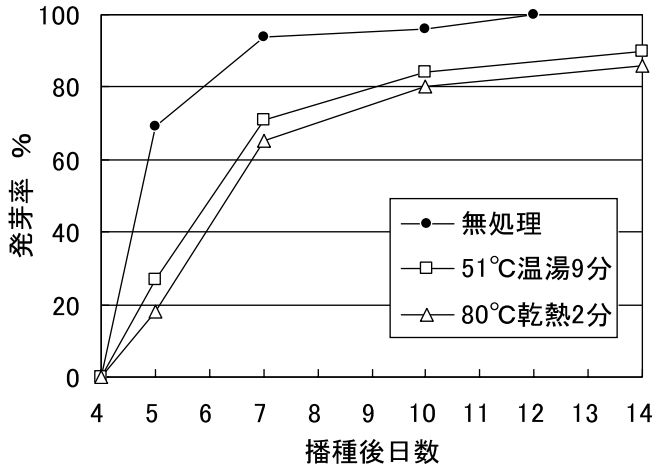
2. 乾種子を激しく攪拌しながら数回水洗した後、1日水に浸けたまま放置し、種子同士がくっつかない程度に風乾して冷蔵したもの（水洗冷蔵種子）または乾種子約5 gをガーゼに包み、第2表に示す各種温度の恒温槽に揺動しながら一定時間浸漬した後、直ちに流水で冷却した。水を切った後、1と同様に播種し発病を調査した。また、同処理した種子約50粒を湿る紙上に置いて25℃12時間照明下7日後の発芽率を調査した。対照として、乾種子または水洗冷蔵種子をベノミル水和剤500倍希釈液に1日浸漬し風乾した後、上記と同様に播種した。

3. 乾種子を乾熱滅菌器中⁴⁾で1日予備乾燥した後、70、75、77、80℃で、第3表に示す所定の日数乾熱処理した。処理後1時間程度かけて数回水洗し、2と同様に播種し、発病と発芽率を調査した。

結果

処理を加えていない通常のミツバ種子は、25℃では播種5日後から発芽が始まり12日後にはほぼすべての種子が発芽した。熱処理を加えた種子は、処理の程度によって発芽率の低下とともに発芽の遅れが見られたが、播種7日目の発芽率の高低が最終的な発芽率や発芽の遅れを反映していたので（第1図）、7日目の発芽率で評価することとした。発病始めは播種7日後から18日後までであったため、発病調査は播種後20日目に行った。

ミツバ種子はロットによって立枯病汚染率が大きく異なり、無消毒でも全く発病しないものから、ほぼ確実に発病するものまでみられた（第1表）。7品種・ロットのうち、先覚Aが高い立枯病発生率を示したので、これ



第1図 熱処理によるミツバ種子の発芽率の変化

を汚染種子として今回の試験に用いた。これまでミツバ立枯病から分離された*Rhizoctonia solani*は菌糸融合群AG-1とAG-4である⁵⁾が、今回用いた先覚Aが保菌していた*R. solani*はAG-4であった。

第2表に示したように、水洗冷蔵種子は57.5 1分処理でも発病しないなど、乾種子より殺菌効果が高かったが、発芽率の低下が乾種子に比べて大きく、この傾向は処理温度が高くなるほど顕著であった。乾種子の含水率は8%、水洗冷蔵種子は35%であった。一方、乾種子を45.7の温湯で12分処理した場合は発芽率は100%だったが発病が見られ、また、同15分処理すると発芽率は75%で発病はみられなかった。処理温度と時間の増加に伴って発芽率は減少し、立枯病防除効果は向上した。58.6~61.8では1分処理でも発病がみられなかったが、これより短時間の処理は種子内部への熱伝導が不十分と考へて行わなかった。61.8 2分処理では発芽率の低下が著しかった。乾種子を温湯処理した場合に立枯病が発生しない最低限の温度と時間の関係を、第2表から抜き出して第2図に示した。ベノミル水和剤浸漬処理は無発病で発芽率への影響もなかった。

野菜の種子で従来から行われている乾熱消毒法は、水

第1表 ミツバ種子の品種・ロット別立枯病発生率

反復	発病率* %					関西白莖	白莖
	先覚						
	A	B	C	D	E		
1	75	25	0	0	0	0	0
2	100	0	0	0	0	0	0

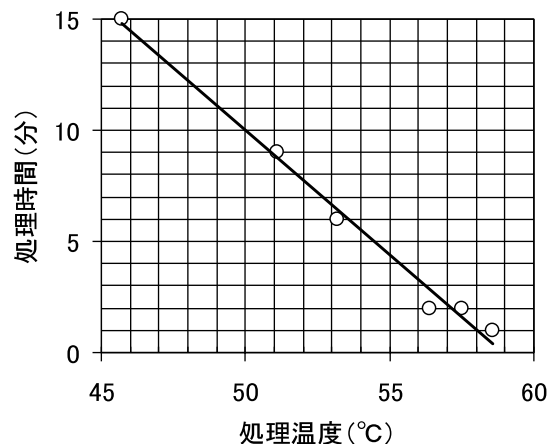
* ウレタンスポンジ(4.7×4.7cm、種子250-300個)4個中の立枯病発生率

第2表 ミツバ乾種子と水洗冷蔵種子の温湯処理後の発芽率と立枯病発生の有無

温度	時間分	発芽率 %	
		乾種子	水洗冷蔵種子
無処理		100 +	100 +
45.7	12	100 +	
	15	75	
51.1	8	84 +	
	9	73	
53.2	5	93 +	
	6	86	
56.4	1	94 +	81 +
	2	89	73
57.5	1	94 +	75
	2	86	
58.6	1	84	55
	2	80	
59.6	1	84	47
	2	77	
60.7	1	81	46
61.8	1	80	
	2	57	
ベノミル(1日)		100	100

発芽率は播種7日後の値を用い、無処理の発芽率を100%とした。発芽率の数字の後の+は発病したことを示す。

分の多い種子では発芽率が著しく低下するため、予備乾燥をして含水率を下げてから乾熱処理するのが一般的である⁶⁾。本試験でも水洗等の前処理を加えていない乾種子を乾熱処理に用いたが、70では6日間処理しても発



第2図 立枯病防除に有効なミツバ種子温湯処理の温度と時間の関係

乾種子の温湯消毒で立枯病を抑制できた処理温度と時間を第2表から抜き出してプロットした。

第3表 ミツバ種子の乾熱処理による立枯病抑制効果と発芽への影響

温度()	70			75			77				80		
	3	6		4	5	6	1	2	3	4	1	2	3
発芽率(%)	87	75		73	69	62	92	87	74	60	80	69	48
発病	+	+		+	+	-	+	+	-	-	+	-	-

病を防ぐことができず、75 6日、77 3日、80 2日の処理で発病は抑制された。これらの条件で種子発芽率は62、74、69%であった(第3表)。

・考 察

ミツバ種子はロットによって立枯病汚染率に大きな違いがあったため、健全な種子を入手することが立枯病防除には重要であると思われる。これまで、菌核病予防のためにベノミル水和剤を処理されることが多かったが、それによって立枯病も予防されていたことが今回の試験によっても裏付けられ、本試験の趣旨とは異なるが、ベノミル剤をミツバ立枯病に対する種子消毒剤として農薬登録を取得することも可能と思われる。

府内農家の慣行では、購入した種子を水洗後1日浸種した後、水を切って冷蔵されることが多いが、このまま乾燥しないと種子は35%という高い含水率であるため熱処理に対して弱く、温湯処理に供するには適当でないと思われる。また、風乾された場合でもその乾燥程度によって温湯処理の影響が異なるため、普及に当たって注意が必要である。一方、乾種子は熱処理に対する耐性が強く、60 程度までの温湯なら2分以内の処理で70%以上の発芽率は維持できるため、温湯処理に適していると考えた。藤田ら³⁾は水洗後風乾冷蔵した種子について温湯処理の効果を検討し、47 10~30分処理が立枯病防除に最適であることを明らかにしたが、当試験では47 10分では発病の可能性があり、47 30分では発芽率の低下が大きく、実用のためには条件を制限する必要があると思われる。

立枯病防除のための温湯による乾種子の消毒は、第2図のグラフの直線より上部の温度・時間域が有効と考えられるが、種子の発芽率の低下を避けるにはできるだけこの直線に近い方がよいと思われる。本試験で使用した種子は購入後半年以上経過したものであったが、新鮮で発芽率の高い良質な種子であればより長時間の処理にも耐えられる可能性はある。また、本試験では少量の種子を処理したため湯温の低下や温度むら等は無視できたが、実用場面ではキログラム単位の処理になるため、予熱、

攪拌、格納袋、恒温槽の容量等に注意を払う必要があり、さらに、温度むらやタイムラグの影響を小さくするために、高温短時間処理よりも低温長時間処理の方が実用的であると思われる。したがって、第2図のグラフから、45 15分、47 13.5分、50 10分、52 8分などが温湯処理に適した条件と結論される。

乾熱消毒では、本間ら⁴⁾が75~77.5 3日の処理を推奨しているが、当試験では77 3日処理が本間らの結果と一致したものの、75 3日処理は発病の危険性が高く勧められない。乾熱消毒は77 3日または80 2日の処理を推奨するが、発芽率の低下がやや大きく、また、装置が必要で時間とエネルギーを要するため、一般農家での利用には適さないと思われる。

熱処理による種子消毒は約100年前から行われており、穀類の糸状菌病には温湯処理、野菜類のウイルス病や細菌病には乾熱処理などが実用化されてきたが、戦後は合成殺菌剤に取って代わられていた^{6,7)}。それが、近年の減農薬農産物に対する要望の高まりに伴って、熱処理による種子消毒法が再評価されるようになり、本試験でもミツバ立枯病に対する有効性が確認された。しかし、殺菌剤処理と違って播種後の感染を防ぐ効果はないので、播種床や養液槽、パネル、培養液等を清浄に保ちこれらからの感染に十分配慮せねばならない。

・摘 要

ミツバ種子は購入するロットにより立枯病汚染率が大きく異なり、本病防除には汚染の少ない種子を購入することが重要である。立枯病防除のためにミツバの乾種子を温湯消毒する際は、45 15分、50 10分等の条件が適当であった。また、乾熱消毒では予備乾燥後77 3日または80 2日処理の効果が高かったが、発芽率の低下がやや大きかった。

・引用文献

- 1) 田中文夫・白井佳代・丹野久・小倉玲奈・五十嵐俊成(2002)．温湯種子消毒による水稻の種子伝染性病

- 害対策．平成14年度北海道農業研究成果情報p.128．
- 2) 冨家和典・長谷部匡昭・角田巖(2004)．温湯種子消毒を核としたイネ種子伝染性病害の総合防除体系．平成16年度近畿中国四国農業研究成果情報．
- 3) 藤田智美・成田悟(2007)．種子消毒によるミツバ立枯病の防除．愛知農総試研報39:11-15．
- 4) 本間昌彦・棚橋恵(2003)．ミツバ栽培の生育障害発生要因の解明と防除法．平成15年度新潟県農業総合研究所年報p.34．
- 5) 藤田智美・百町満朗(2007)．ミツバから分離される立枯病菌(*Rhizoctonia solani*)の菌糸融合群と培養型．日植病報73:184．
- 6) 大畑貫一・國安克人・高橋廣治・栃原比呂志・長尾記明(1999)．種子伝染病の生態と防除．日本植物防疫協会pp.69-75．
- 7) 國安克人(1982)．熱による野菜の種子消毒．植物防疫36:447-451．

種子温湯処理方法の違いがミツバ種子の発芽率に及ぼす影響

山崎基嘉・瓜生恵理子*・嘉悦佳子・瓦谷光男・根来淳一*・西田真子

はじめに

大阪府内では、ミツバは泉州地域を中心に、養液栽培により生産されている。その作付面積28haは全国第7位であり¹⁾、大阪府は全国的に見ても比較的大きなミツバの産地である。ミツバは、高温期もしくは夏期を中心に、育苗中にリゾクトニア (*Rhizoctonia solani*) による立枯病、春・秋期を中心に、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*) が多発する。これらの病害は種子伝染する¹⁾ため、多くの生産者がベノミル剤による種子消毒によって防除を行っている。

大阪府は、農薬の使用を慣行の半以下に抑えたエコ農産物認証制度を推進し、泉州地域の養液栽培ミツバもその認証を受けており、農薬使用延成分回数を上限の3回以下に抑えるためには、農薬に代わる加熱による種子消毒が求められている。

ほとんどの土壌中の病原菌は、60 前後でほぼ死滅する⁵⁾。また、瓦谷ら (2008) は、立ち枯れ病を防除できる種子に対する温湯処理温度と時間の関係を明らかにし、55 処理ではおよそ5~6分、60 では1分以上だという結果を示している。しかし、藤田ら (2007) は、大量の種子を扱う場合、種子全体に温湯が行き渡る時間が短いと処理効果が劣るため、低い温度で長時間処理できる方が望ましいとし、発芽抑制物質除去のために行う「あく抜き」⁶⁾種子に対する温湯処理は、47 10分以上の浸漬処理が有効としている³⁾。しかしながら、生産現場では、あく抜き処理後に種子を冷蔵庫に保存し、必要に

じて播種を行うのが実態である。そこで、普及性を見込める種子温湯処理の知見を得るために、冷蔵を併用した場合を含め、あく抜きと温湯処理が、ミツバ種子の発芽に及ぼす影響を調査した。

材料および方法

試験1 あく抜きと温湯処理の順序の違いが種子発芽に及ぼす影響

ミツバ「先覚」((株)柳川採種研究会)の種子を用いて、あく抜き、冷蔵、温湯処理などを行った。この内、あく抜きは、貝塚市の生産現場で行われる方法で行った。すなわち、約1リットル程度の購入種子を10リットルバケツに入れ、水道水により激しく攪拌して水洗し、一晩水に浸し、その後、日陰で新聞紙の上に種子を広げ、種子同士がくっつかない程度になるまで、約1時間程度風乾した。冷蔵は、あく抜き処理種子をビニール袋に入れ、平均3.5 の冷蔵庫内で10日間保存した。さらに、温湯処理は、種子5gを、改めて20cm×20cmガーゼで包み、種子の動ける体積をできるだけ大きくするようにゴムバンドで口を縛り、予め1Lビーカーの中で所定の温度に設定した温湯の中に浸漬して処理した。その後、種子同士がくっつかない程度になるまで1時間程度風乾した。

以上のあく抜き、冷蔵、温湯処理を第1表に示すように、全部で6区を設け、それぞれのスケジュールに従って実施した。

第1表 ミツバ種子へのあく抜き処理・温湯処理の方法

処理の略号	種子処理の方法		
WC	あく抜き	冷蔵 (3.5 10日)	
WCH60 ₁	あく抜き	冷蔵 (3.5 10日)	温湯 (60 1分)
WCH60 ₂	あく抜き	冷蔵 (3.5 10日)	温湯 (60 2分)
WCH60 _{2.5}	あく抜き	冷蔵 (3.5 10日)	温湯 (60 2分30秒)
H60 ₁ W	温湯 (60 1分)	あく抜き	
H60 ₂ W	温湯 (60 2分)	あく抜き	

注) W : あく抜き, C : 3.5 冷蔵10日, H60 : 60 温湯処理, 下付数字は処理時間 (分)

Effect of Germination and Growth by Heat Treatments of Seeds in Japanese Hornwort (*Cryptotaenia japonica* Hassk.)

Motoyoshi YAMASAKI, Eriko URYU*, Keiko KAETSU, Mitsuo KAWARADANI, Junichi NEGORO* and Atsuko NISHIDA

*大阪府泉州農と緑の総合事務所 Osaka Prefectural Senshu office for Agriculture-Forestry Promotion and Nature Conservation

各スケジュールを終了した種子は、ビニール袋に入れ平均3.5の冷蔵庫内で1日間保存したものを発芽試験に供した。5B濾紙を1枚敷いた直径9cmのシャーレに、100粒ずつ2反復置床し、蒸留水4ccを加え、20-12時間日長(光強度30 μ molPPFD)電照下に置いて、13日後の発芽率を調査した。

試験2 あく抜き後の冷蔵の有無と温湯処理条件が種子発芽に及ぼす影響

試験1と同じくミツバ‘先覚’の種子を用いて、冷蔵、あく抜き、温湯処理を第2表に示すスケジュールで実施した。ただし、あく抜きは、試験1と異なり、種子5gを20cm \times 20cmガーゼで包み、1Lビーカーの中に入れて水道による流水に一日夜浸漬して行い、その後、種子同士がくっつかない程度になるまで、約1時間風乾した。その後直ちに、試験1で示した方法で種子の発芽試験を行い、20日後に発芽率を調査した。

第2表 ミツバ種子への低温処理の有無・温湯処理条件の組み合わせ

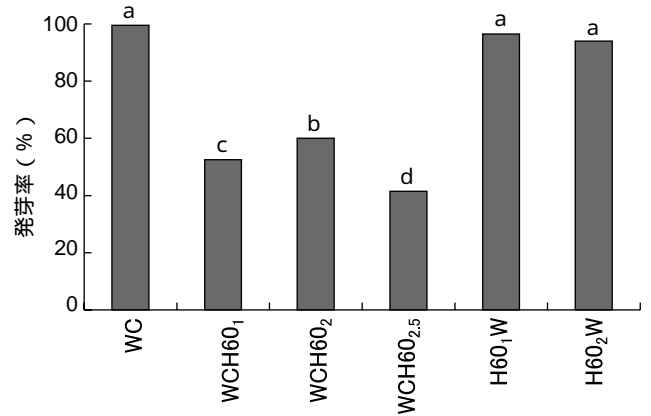
処理の略号	種子処理の方法	
WC	冷蔵	-
W	-	-
WCH47 ₁₀	冷蔵	温湯47 10分
WH47 ₁₀	-	温湯47 10分
WCH60 ₂	冷蔵	温湯60 2分
WH60 ₂	-	温湯60 2分

注) W:あく抜き, C:冷蔵, H47(60):47(60)温湯処理温度, 下付数字は処理時間(分)

結果および考察

試験1の結果を第1図に示す。あく抜き冷蔵後に温湯処理を行った各区(WCH区)は、あく抜き冷蔵のみ区(WC区)に比べて発芽率が低下した。一方、温湯処理後あく抜きをした両区(H60₁WとH60₂W)には、発芽率の低下はみられなかった。この場合、WC区と比較して、発芽は遅かった(データ略)。この結果から、あく抜きと温湯処理を実施する場合、乾燥種子に対する温湯処理の後、あく抜きをするのが、発芽率に対する影響は少ないと考えられた。

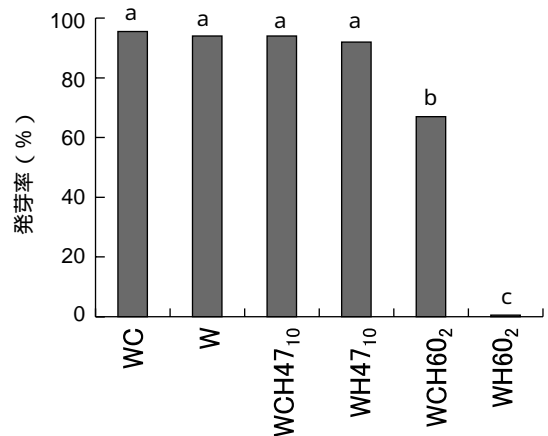
試験2の結果を第2図に示す。47-10分の温湯処理の場合は、冷蔵の有無に関わらず、W区と同等に高い発芽率を示した。ミツバ種子に対する温湯47-10分処理は、立枯病を抑制できる¹⁾ため、発芽に影響の無い有効な処理方法と考えられた。一方、冷蔵せずに60-2分の温湯



第1図 あく抜き処理と温湯処理の順序の違いが種子発芽に及ぼす影響

注) W:あく抜き, C:3.5で冷蔵10日間, H60:60 温湯, 下付数字は処理時間(分)

最小有意差法による検定により、異なるアルファベット間に有意差あり(P<0.05, 各区n=2)を示す。



第2図 あく抜き処理と温湯処理の順序の違いが種子発芽に及ぼす影響

注) W:あく抜き, C:冷蔵, H60:60 温湯処理, 下付数字は処理時間(分)

最小有意差法による検定により、異なるアルファベット間に有意差あり(P<0.05, 各区n=2)を示す。

処理を行ったWH60₂区の種子はほとんど発芽しなかった。これに対して、冷蔵後に60-2分の温湯処理を行ったWCH60₂区の発芽率は、慣行に相当するWC区に比較すると低いものの約60%が発芽した。WCH60₂がWH60₂よりも遙かに発芽率が高かった理由について、WCH60₂では冷蔵中に種皮に水分が浸透することによって、胚部分まで温度が上昇しにくくなった可能性が考えられる。乾種子に対する温湯処理温度・時間は、60・1分以上で立枯病を抑制できる¹⁾。また、これまでの予備試験の結果から、発芽率が低下しても、正常に発芽した種子は、

その後は正常に生育することを確認している。従って、発病が激しく、発芽率をある程度犠牲にしても立ち枯れ病の防除に重点を置きたい場合には、冷蔵後温湯（60 2分）処理も利用できる可能性が残った。

試験1と試験2の結果により、あく抜き種子に対する温湯処理では、47℃では10分以内であれば発芽率は低下しないが、60℃では2.5分以内でも発芽率が低下する。発芽率を低下させない60℃温湯処理条件は、乾燥種子に対する2分以内の処理であった。

．引用文献

- 1) 園芸用ガラス室・ハウス等の設置状況 平成17年12月(社)日本施設園芸協会編. p109.
- 2) 本間昌彦・棚橋恵(2003)．ミツバ栽培の生育障害発生要因の解明と防除法．平成15年度新潟県農業総合研究所年報p.34．
- 3) 藤田智美・成田悟(2007)．種子消毒によるミツバ立枯病の防除．愛知農総試研報39:11-15．
- 4) 瓦谷光男・瓜生恵理子・根来淳一・岡田清嗣・中曽根渡・内山知二(2008)．ミツバ種子の熱処理による立枯病の防除．大阪環農水研報2:23-26．
- 5) 農作物病虫害防除指針．大阪府環境農林水産部編．平成19年度版．p9-12．
- 6) 野菜園芸大百科9(社)農産漁村文化協会編 ミツバ. p424-425.

水稲作におけるアブラナ収穫残さの活用可能性 - 抑草効果と肥料効果の検討 -

佐野修司・内山知二・上田知弘・植田正浩・深井正清・柴原藤善*

はじめに

大阪府は、農薬・化学肥料を減らした農業を推進するため、2001年から「大阪エコ農産物認証制度」を創設し、「大阪エコ農産物」として府民に安全・安心な農産物を供給している。水稲作においても認証制度に則った栽培（以下、エコ栽培と表記）を行うほ場は年々増加しており、高付加価値米として販売する取り組みは今後とも増えるものと思われる。

水稲のエコ栽培技術として、雑草を抑制するために米ぬかなどの有機物を移植後に施用し、除草剤の使用量を削減する技術がある。この技術では、米ぬかが主に用いられるが、剪定枝、給食残さなど様々な種類の有機資材についても抑草効果が確認されている¹⁾²⁾。また施用する肥料についても、大阪エコ農産物認証のためには窒素とリン酸について化学肥料由来成分を半減する必要があるが、慣行栽培で用いられている化学肥料を有機肥料に置きかえる技術や、レンゲなどの緑肥作物を用いたりする技術³⁾などが確立している。

ところで近年、景観作物やバイオディーゼル燃料（BDF）のためのアブラナ（菜の花）の作付けが増えている。収穫時のアブラナは草丈で1m前後⁴⁾と地上部にかなり多くのバイオマスを保有しており、わずかな収穫部位（花蕾や種子）に対しかなりの量のバイオマスが収穫残さとなる。この収穫残さを緑肥や抑草効果を期待した有機資材として活用することは、環境保全型農業を行う上で有効であるものと考えられる。

そこで本研究では、水稲のエコ栽培におけるアブラナ収穫残さの活用可能性について、抑草効果と肥料効果の面から検討することを目的とした。

材料および方法

1. 雑草抑制効果の検証

除草剤使用量削減技術として、アブラナ収穫残さの効果について米ぬかを対照として検討した。所内水田にお

いて、ヒノヒカリを2006年6月22日に移植し、その後上田ほか¹⁾²⁾に準じてプラスチック製波板で20m²(4m×5m)の方形区を設置した。移植14日後にチップ化したアブラナ収穫残さと米ぬかを、それぞれ乾物で500kg/10a、200kg/10aとなるように投入した。また、比較のために有機資材を投入しない「無処理区」も設置した。

抑草効果については、移植54日後に調査した。それぞれの試験区において、0.25m²の方形枠を設置し、枠内の雑草をすべて抜き取り、植物体乾物重を測定した（3反復）。

2. 肥料効果の検証

アブラナ収穫残さを用いることによる、化学肥料の削減技術について検討した。試験区については、第1表に示すように、化学肥料の施用時期を考慮した試験区を設けた。また、化学肥料を窒素で8kg/10a施用する「慣行区」を対照区として設けた。2007年5月11日に、所内水田ほ場の一区画（6m×10m）に、アブラナ収穫残さをチップ化してすき込んだ。すき込んだアブラナ収穫残さは乾物で400kg/10aであった。元肥施用と代かきは6月12日、苗移植は6月21日（品種ヒノヒカリ）、追肥施用は8月6日に行い、農薬は大阪エコ農産物の基準内である6成分を使用した。また、本試験は同一ほ場で行われたものではあるが、移植後抑草効果の試験と同様にプラスチック製波板で各試験区を14m²(2m×7m)の方形区に区切ることで、田面水による肥料成分の流入を防止で

第1表 肥料効果の検証の試験区設定

試験区	基肥 ¹⁾	追肥 ¹⁾	アブラナ収穫残さ ²⁾ (kg/10a)
慣行	4	4	0
アブラナ4+0	4	0	400
アブラナ2+2	2	2	400
アブラナ0+4	0	4	400

¹⁾Nとしてのkg/10a

²⁾アブラナ収穫残さはNを3.2%含有

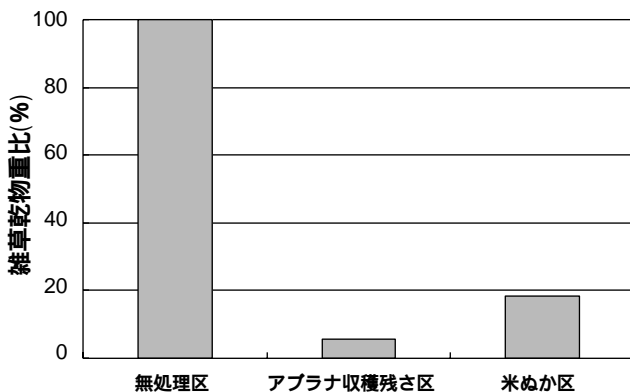
きるようにした。

水稲の収穫は10月19日に行い、精玄米収量（粒厚1.8mm以上）と食味計（Kett AN-700）によるタンパク含量について調査を行った。

・結果および考察

1. 雑草抑制効果の検証

第1図に抑草効果の結果を、無処理区に対する雑草発生量の割合で示す（3反復の平均）。抑草資材として活用されている米ぬか区において雑草発生量が2割程度であるのに対し、アブラナ収穫残さ区は1割未満とさらに高い抑草効果を示した。さらに過去に発表された各種有機物の抑草効果¹⁾²⁾と比較しても、かなり高い抑草効果のある資材であることが明らかとなった。



第1図 水稲移植後の有機物施用による抑草効果

また、今回対照区とした米ぬか区に比べると、施用後かなりの期間にわたり田面水の表面をアブラナ収穫残さが覆っており、遮光効果が主として雑草の繁茂を抑制していたものと推察された。また、米ぬかに比べてイヌホタルイなど嫌気性の雑草も抑制する傾向が見られた（データ示さず）。これは、米ぬかは主に発酵することで田面水中を嫌気的な環境にすることにより雑草の発芽や生育を抑制すると考えられ、嫌気性の雑草には効果が低いと考えられるのに対し、アブラナ収穫残さはこれらの雑草に対しても植物体の分解過程による田面水の懸濁および浮遊による遮光効果が相乗し、高い抑草効果を示したものと思われる。

このように、優れた抑草効果を示したアブラナ収穫残さであるが、今回の雑草量の調査は移植54日後に行ったものであり、水稲の生育初期から中期における効果について示したものである。水稲の生育中期から後期にかけて繁茂する雑草については、水稲収量に影響をおよぼすほどの生育状況の場合は、中後期除草剤の施用などが必

要になる場合もあると考察する。

2. 肥料効果の検証

第2表に水稲の精玄米収量とタンパク含量について示す。精玄米収量で比較すると、アブラナ2+2区、慣行区、アブラナ0+4区、アブラナ4+0区の順であった（第2表）。追肥を行った区において、慣行並みの高い収量を得ることができた。最高分けつ期における調査で、アブラナ残さを施用した区（アブラナ0+4区、アブラナ2+2区、アブラナ4+0区）において草丈が高く茎数が多い傾向が認められた（データ示さず）ことと併せて考えると、アブラナ収穫残さの肥効は水稲の生育初期に発現するが肥効の持続は長くないものと考えられた。

第2表 各試験区における精玄米の収量とタンパク含量

試験区	精玄米収量 ¹ (乾物kg/10a)	タンパク含量 ² (%)
慣行	504	6.9
アブラナ4+0	364	6.4
アブラナ2+2	534	7.1
アブラナ0+4	461	6.5

¹水分14.5%換算値

²食味計の値（Kett AN-700 水分14.5%換算値）

食味に最も大きく影響するタンパク含量については、アブラナ4+0区、アブラナ0+4区で、慣行区、アブラナ2+2区より低くなり、食味が良くなる傾向があった（第2表）。このような傾向を示した原因については不明であるが、収量面と食味面を考慮すると、アブラナ収穫残さを元肥としてすき込み、生育状況を観察し必要な窒素量を追肥で補うのが、現時点では適切な施肥法であると考えられた。収量や食味については、土壌条件や気候の違いにより変動する場合もあるので、今後それらの影響について検討することで、適切な施用技術を確立できるものと考えられる。

以上、アブラナの収穫後の残さによる抑草効果と肥料効果が示され、状況に応じた生育中後期での除草剤の使用と追肥を行うことで、「大阪エコ農産物」の指針に則った水稲栽培が行えることが示された。今回は、残さをほ場から持ち出しチップ化してすき込むという手順による施用を行ったが、実用化を考える上ではより簡素な作業による施用法について検討する必要がある。また抑草効果と肥料効果を示したアブラナ収穫残さのように、有機資材の中には複数の効果が期待できるものは多いものと思われ、多面的な効果を期待するという観点から有機資材の再評価を行うことが、総合的な作物管理を考える上で今後必要となろう。

謝 辞

ほ場試験を行うにあたり、金森克一氏、小池一嘉氏、下岡岳志氏、尾尻孝仁氏、吉田哲郎氏にご協力いただいた。記して謝意を表します。なお、本研究は先端技術を活用した農林水産研究高度化事業「近畿地域の水稻の環境負荷低減技術の体系化と負荷予測モデル開発(課題番号1727)」の一部として実施したものである。関係各位のご協力に対し感謝いたします。

引用文献

- 1) 上田知弘・藤岡一・佐能正剛(2007)．数種有機物の施用による水田の雑草防除．大阪食とみどり技セ研報43：31 - 33．
- 2) 上田知弘・藤岡一・佐能正剛(2007)．数種有機物の施用による水田の雑草防除．平成18年度大阪“食とみどり”の新技術：13 - 14．
- 3) 佐野修司・岡邦廣・内山知二(2008)．レンゲの生育安定化技術と地上部保有窒素量の推定による減化学肥料水稻栽培技術．平成19年度近畿中国四国農業研究成果情報：85 - 86．
- 4) 内山知二・佐野修司・牛尾昭浩・柴原藤善(2007)．緑肥の生育から推測される植物栄養分の供給量 - 菜の花の部位および採取時期の影響．土肥関西支部会要旨集103：16．

平成20年度
大阪府環境農林水産総合研究所研究報告編集幹事

<編集幹事長> 日野和裕
<編集幹事> 服部幸和
西村和彦
草刈眞一
辻野耕實
高浦裕司

大阪府環境農林水産総合研究所研究報告 第2号

平成21年3月31日発行

発行 大阪府環境農林水産総合研究所

〒537-0025 大阪市東成区中道1丁目3-62

TEL 06-6972-7662

FAX 06-6972-7684

<http://www.epcc.pref.osaka.jp/reaf/>

編集 企画調整部 研究調整課

この刊行物は600部作成し、一部あたりの単価は158円（税別）です。

**BULLETIN OF
RESEARCH INSTITUTE OF ENVIRONMENT, AGRICULTURE AND FISHERIES, OSAKA PREFECTURAL GOVERNMENT**

CONTENTS

[Originals]

- Chemical composition of wet deposition and dry deposition at Osaka during FY 2000–2007
 Yoshinori NISHIKAWA 1
- Measurement of Indoor Gaseous Nitrous Acid
 Kenji OKA 15

[Brief Reports]

- Production of Living Lactic Acid Bacterium in Powder by the Pulse Shock Wave Dryer System
 Yoichi INNO, Kazuhiko NISHIMURA, Hirofumi HIRAYASU
 and Atsuyoshi KUBOTANI 21
- Seed Heat Treatment to Control Damping-off of Japanese Hornwort
 Mitsuo KAWARADANI, Eriko URYU, Atsuko NISHIDA, Junichi NEGORO,
 Kiyotsugu OKADA, Wataru NAKASONE and Tomoji UCHIYAMA 25
- Effect of Germination and Growth by Heat Treatments of Seeds
 in Japanese Hornwort (*Cryptotaenia japonica* Hassk.)
 Motoyoshi YAMASAKI, Eriko URYU, Keiko KAETSU, Mitsuo KAWARADANI,
 Junichi NEGORO and Atsuko NISHIDA 29
- Utility of Rape Residue for Rice Production as Weed Control Material and Green Manure
 Shuji SANO, Tomoji UCHIYAMA, Tomohiro UEDA, Masahiro UEDA,
 Masakiyo FUKAI, and Fujiyoshi SHIBAHARA 33