

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

LC/MS/MSを用いたPM_{2.5}成分レボグルコサン類の測定法検討とモニタリングの結果について

浅野 勝佳・阪井 裕貴・菊谷 有希・山本 真緒・中西 誠

Measurement Study of Levoglucosan in PM_{2.5} Using LC/MS/MS and Monitoring The Results in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Hiroki SAKAI・Yuki KIKUTANI・Mao YAMAMOTO and Makoto NAKANISHI

PM_{2.5} 中におけるレボグルコサンの測定法を作成して、平成26～27年度レボグルコサンの検出状況を把握した。測定法はイオン成分測定用前処理溶液を使用したLC/MS/MS法にて作成した。定量下限値は4.0ng/m³であり、十分にPM_{2.5} 試料中のレボグルコサンのモニタリングが可能であった。モニタリングの結果、春期と夏期は濃度が低く、秋期と冬期は濃度が高いことがわかった。また、秋期と冬期は、PM_{2.5} 質量濃度の変化と同じ傾向を示すことが多いことが観測されたが、イベントによっては異なる場合も確認できた。また、バイオマス燃焼の他の指標性物質との関連は有機炭素とは同じ挙動を示したが、カリウムイオンとは異なる挙動を示す事例が確認できた。

緒言

全国的に微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析が進む中、成分分析の結果を用いてPM_{2.5} の発生源寄与解析が行われるようになってきた。しかし、環境省がPM_{2.5} 成分分析必須項目に指定している成分だけで発生源寄与解析を行った場合、発生源因子の抽出に限界が生じることが報告されるようになってきた。そこで、今回は発生源因子のひとつとなるバイオマス燃焼をターゲットにして、その由来物質として知られる¹⁾レボグルコサン類の測定法を検討した。また、その検討にはPM_{2.5} 成分分析必須項目に指定されているイオン成分測定用前処理試験液を利用することを前提とした。その結果、測定法を作成し、その測定法を用い奈良県におけるレボグルコサン類の検出状況及び、その他のPM_{2.5} 成分との関連を調査したので報告する。

方法

1. 試料の前処理方法

試料の前処理方法は、PM_{2.5} 成分分析マニュアル²⁾のイオン成分測定法に記載された方法にて行った。イオン成分測定用に調整した試料溶液をそのまま、レボグルコサン測定に用いることにより作業の効率化をはかった。PM_{2.5} 試料のサンプリング方法は、PM_{2.5} 成分分析マニュアルに従って行った。サンプリング装置は、ムラタ計測器サービス株式会社製MCAS-SJ-A1を用い30L/minの流量で、23.5時間、PTFE濾紙に捕集を

行った。その濾紙の半分をエタノール湿潤処理した後、10mLの超純水にて20分間超音波抽出を行った。抽出した濾液を0.20μmのPTFE濾紙で濾過し、イオン成分測定用検液とした。この測定用検液を100μLとり、20μLアンモニア水(0.25%)を加え、アセトニトリルで1,000μLとしてレボグルコサン類用測定検液とした。今回、作成した前処理方法のフローと、環境省のPM_{2.5} 成分分析マニュアルに記載されているレボグルコサンのフローを図1に示した。環境省のPM_{2.5} 成分分析マニュアルに記載されている方法は、誘導体化GC-MS法である。本研究で検討し作成した測定法は、イオン成分測定用前処理試験液を使用したLC/MS/MS法である。

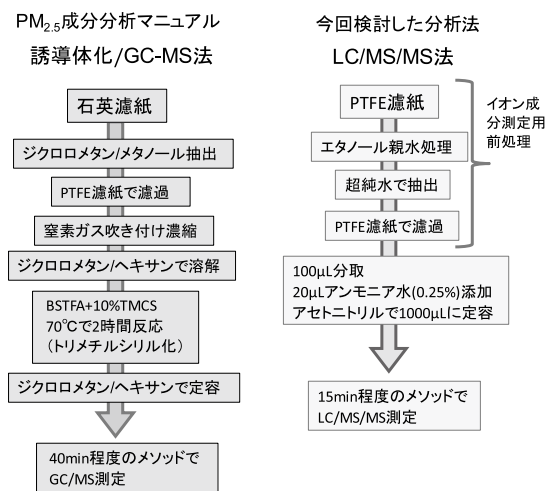


図1 レボグルコサンの分析フロー

2. 測定条件

測定装置は、Waters社製 ACQUITY (LC) と Xevo TQMS (MS)を用いた。カラムはMerck社製 ZIC-pHILIC (5 μ m, 150 \times 2.1mm)を用いた。LCの分離条件及びMSの検出条件を表1に示した。測定はレボグルコサン類3種を対象とし、レボグルコサンとその立体異性体であるマンノサン及びガラクトサンとした。

表1 LC/MS/MSの条件

☆ HPLC条件	(Waters社製 ACQUITY UPLC)
カラム	Merck社製 ZIC-pHILIC
カラムサイズ	5 μ m,150mm \times 2.1mm
移動相	アセトニトリル/0.05%アンモニア水 ; 90 : 10(v/v)
流量	0.1mL/min
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
試料注入量	10 μ L
☆ MS/MS条件	(Waters社製 Xevo TQMS)
イオン化法	ESI Negative
印加電圧	2.8kV
脱溶媒温度	550 $^{\circ}$ C
前駆イオン	161.1 (m/z)
定量イオン	101.0 (m/z)
確認イオン	85.0 (m/z)

3. 測定法検証試験

1) 検量線と定量下限値

検量線作成用の標準試薬は、レボグルコサン (1,6-ANHYDRO-BETA-D-GLUCOSE) が SIGMA-ALDRICH社製、ガラクトサン (1,6-ANHYDRO-BETA-D-GALACTOSE) が Tronto Research Chemicals社製、マンノサン (1,6-ANHYDRO-BETA-D-MANNOPYRANOSE) を用いた。それぞれの標準原液は超純水を用いて、1000mg/Lのものを作成した。標準原液をアセトニトリルで希釈して段階的に標準溶液を作成した。また、それぞれの標準溶液を混合してレボグルコサン類混合標準溶液とした。ただし、最終的な標準溶液の作成時の液相は、アセトニトリル/0.05%アンモニア水:90:10(v/v)となるように調整した。装置定量下限値(IQL)は、各標準溶液10 μ g/Lを6試行測定し、その10 σ を採用した。(ただし、各標準溶液10 μ g/LのS/Nは10以上であった。)今回、定量下限値(MQL)は、サンプリングから前処理方法を勘案してIQLから計算したものをを用いた。

2) 実試料を用いた添加回収試験

添加回収試験は実サンプルにレボグルコサン類混合標準液を添加して、回収試験を行った。添加した濃度は、96ng/m³相当、48ng/m³相当と24ng/m³相当の3種類であった。また、実サンプルには平均65ng/m³のレボグルコサン、平均5ng/m³のガラクトサン及び平均7ng/m³のマンノサンが含まれていた。

3) レボグルコサン ¹³C 同位体変動試験

内部標準としてもちいるレボグルコサン ¹³C 同位体の変動試験を行った。レボグルコサン ¹³C 標準試薬は、Cambridge Isotope Laboratories社製を使用した。添加濃度は、測定試料溶液としてレボグルコサン ¹³C で50 μ g/Lとした。添加試料は、混合標準溶液0.5 μ g/L、1 μ g/L、2 μ g/L、5 μ g/L、10 μ g/Lの5種類と10種類の実サンプルであった。それぞれを測定し検出強度(Area)の平均及びその標準偏差(σ)を確認した。

4. モニタリング方法

1) 調査地点

調査地点は、奈良盆地中東部の天理局(一般局)にて行った。

2) 調査時間及び期間

モニタリングにおける試料は、AM10時20分から翌日AM9時50分の23.5時間採取とした。モニタリングに用いた気象データも上記の時間にて解析に使用した。調査期間は平成26年度、春期(5月8日~5月22日)の15日間、夏期(7月24日~8月8日)の16日間、秋期(10月22日~11月4日)の14日間、冬期(1月21日~2月3日)の14日間であった。平成27年度は、春期(5月13日~5月26日)の14日間、夏期(7月24日~8月10日)の18日間、秋期(10月19日~11月3日)の16日間、冬期(1月17日~2月4日)の19日間であった。

3) モニタリングの解析方法

レボグルコサンのモニタリングと同時に行ったPM_{2.5}成分分析の結果を合わせて解析を行った。解析に用いたPM_{2.5}成分分析の項目は、PM_{2.5}質量濃度とバイオマス燃焼の指標と考えられるカリウムイオン及び有機炭素(OC)³⁾⁴⁾と石炭燃焼の指標として考えられるヒ素(As)及び重油燃焼の指標として考えられるバナジウム(V)とした。また、気象データは奈良地方気象台奈良地点の10分値データを使用した。

結果

1. 測定法検証試験の結果

1) 検量線と定量下限値の結果

検量線と定量下限値等の結果をそれぞれ図2と表2に示した。レボグルコサンの検量線は1 μ g/L~100 μ g/Lの範囲で、R²≥0.999と良い直線性が得られた。また、マンノサンはR²≥0.997、ガラクトサンはR²≥0.998であった。分析条件によっては、これら3種の立体異性体の分離が困難であると報告されている。今回、LC分離条件の最適化を行ったところ、マンノサンと

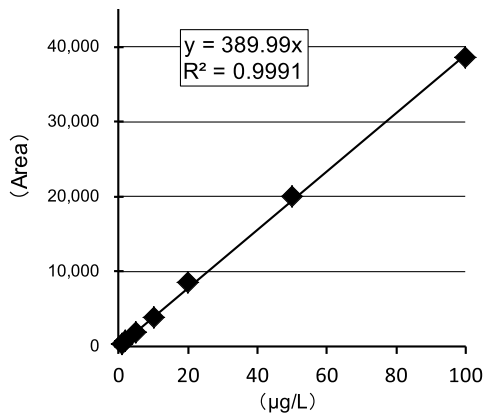


図2 レボグルコサンの検量線

表2 レボグルコサンの定量下限

	レボグルコサン	ガラクトサン	マンノサン
R ² 値 (1~100ppb)	0.999	0.998	0.997
IQL (µg/L)	0.82	1.1	0.70
MQL (ng/m ³)	4.0	5.4	3.2

ガラクトサンは完全な分離ができなかったが、レボグルコサンは分離が可能であった。その結果のクロマトグラフを図3に示した。

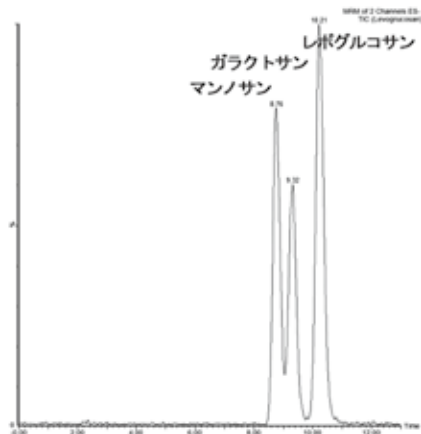


図3 レボグルコサン類のクロマトグラフ

また、定量下限値 (IQL) はレボグルコサンが 0.82 µg/L、マンノサンが 1.1 µg/L、ガラクトサンが 0.70 µg/L であった。これは、サンプリングから前処理過程を含めた場合、実サンプルの定量下限値がレボグルコサンで 4.0 ng/m³、マンノサンが 5.4 ng/m³、ガラクトサンが 3.2 ng/m³ に相当した。文献等⁵⁾で報告されている GC-MS を用いた PM_{2.5} 中のレボグルコサンの検出状況から、イオン成分測定用の前処理試験液で LC/MS/MS を用いた本検討の測定法がモニタリングに使用可能であると考えられた。

2) 実試料を用いた添加回収試験の結果

LC/MS/MS では、イオンサプレッション等の影響を補正するため同位体を用いることが知られている。しかし、今回は試料が PM_{2.5} 抽出物であるため、マトリックスの影響が限定的であると想定して、添加回収試験を行った。その結果を表3に示した。

表3 添加回収試験の結果

	レボグルコサン	ガラクトサン	マンノサン
回収率 (96ng/m ³ 添加)	102%	87%	104%
回収率 (48ng/m ³ 添加)	98%	98%	99%
回収率 (24ng/m ³ 添加)	83%	101%	89%

24ng/m³ (5 µg/L 相当) 添加の回収率が、レボグルコサンで 83%、マンノサン 89%、ガラクトサン 101% であった。また、添加濃度の減少によってレボグルコサンの回収率が低下しているようにも見られたが、添加前の実試料は、すでにレボグルコサン自体を含有している。その測定上の変動も考慮し回収率を評価する必要があると考えられた。以上のことから、今回の回収試験の結果、実際の PM_{2.5} 中のレボグルコサン類測定に同位体補正を用いなくてもモニタリングが可能であると考えられた。

3) レボグルコサン ¹³C 同位体変動試験の結果

混合標準溶液の変動試験の結果と実サンプルの変動試験の結果を合わせて表4に示した。

表4 混合標準溶液及び実サンプルの変動試験結果

STDに添加		実サンプル (n=10)に添加	
Name	Area(IS)	Name	Area(IS)
std10	8,831	T1	10,905
std5	9,080	T2	9,852
std2	9,499	T3	8,964
std1	8,969	T4	9,343
std0.5	9,545	T5	9,358
avg	9,185	T6	10,542
σ	287	T7	10,222
		T8	8,944
		T9	9,338
		T10	8,452
		avg	9,592
		σ	734

混合標準溶液の強度 (Area) は平均 9,185 であり、標準偏差は 287 であった。また、混合標準溶液の濃度と検出強度に相関は見られなかった。マトリックスを多く含む実サンプルの変動試験の結果は、強度の平均が 9,592 であり、標準偏差は 734 であった。強度に関しては、混合標準溶液よりも大きく、実サンプルのマトリッ

クスの影響により、イオンエンハンスメンを若干受けていると考えられた。また、混合標準溶液よりも標準偏差(σ)は大きく、各々の実サンプルの状態により、若干ではあるがイオン化効率に影響を与えていることがわかった。さらに、実サンプルの平均強度(9,592)に対して強度の 3σ (2,202)が約23%であった。このことから、同位体補正を用いずに実サンプルを測定する場合、実サンプル中のマトリックスの影響により、測定値が約80～120%の範囲で変動する可能性が考えられた。よって、結果1.2)の回収試験において、回収率ではモニタリングが可能であると考えられたが、実サンプルのマトリックスの変動影響を補正するには、レボグルコサン¹³C同位体を用いることが妥当であると考えられた。また、モニタリングにおいて多数の検体を同時に測定する場合、機器の感度変動も考慮して、内部標準として同位体補正を用いることが望ましいと考えられた。

2. モニタリングの結果

1) レボグルコサン検出状況の結果

調査期間中の季節毎のレボグルコサン検出状況を表5及び図4(箱ひげ図)に示した。

表5 季節毎のレボグルコサン検出状況の結果

	春期	夏期	秋期	冬期
最大値	70	33	526	434
平均値	23	9	186	97
中央値	19	8	134	76
最小値	5	<4	25	23

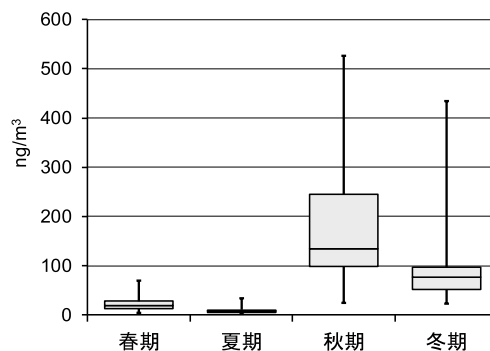


図4 季節毎のレボグルコサン検出状況の箱ひげ

季節毎にみると最大値及び中央値は秋期が高く、それぞれ $134\text{ng}/\text{m}^3$ と $526\text{ng}/\text{m}^3$ であった。春期及び夏期は総じて低く中央値で $19\text{ng}/\text{m}^3$ と $8\text{ng}/\text{m}^3$ であった。最小値は、夏期で定量下限値である $4\text{ng}/\text{m}^3$ 以下となった。今回作成した測定法を用いモニタリングした結果、定量下限値以下となった日数は、全サンプリング日数126日中の4日間(3.2%)あった。

2) レボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度の解析結果

モニタリング期間中の平成26年度と平成27年度のレボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度の関係をそれぞれ図5と図6に示した。

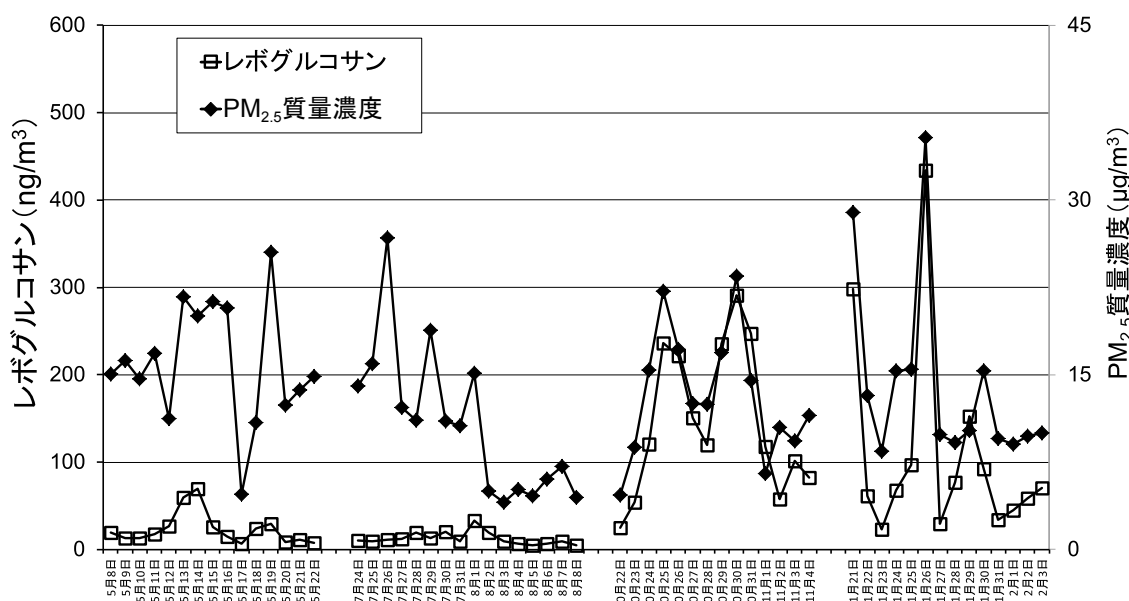


図5 平成26年度 レボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度

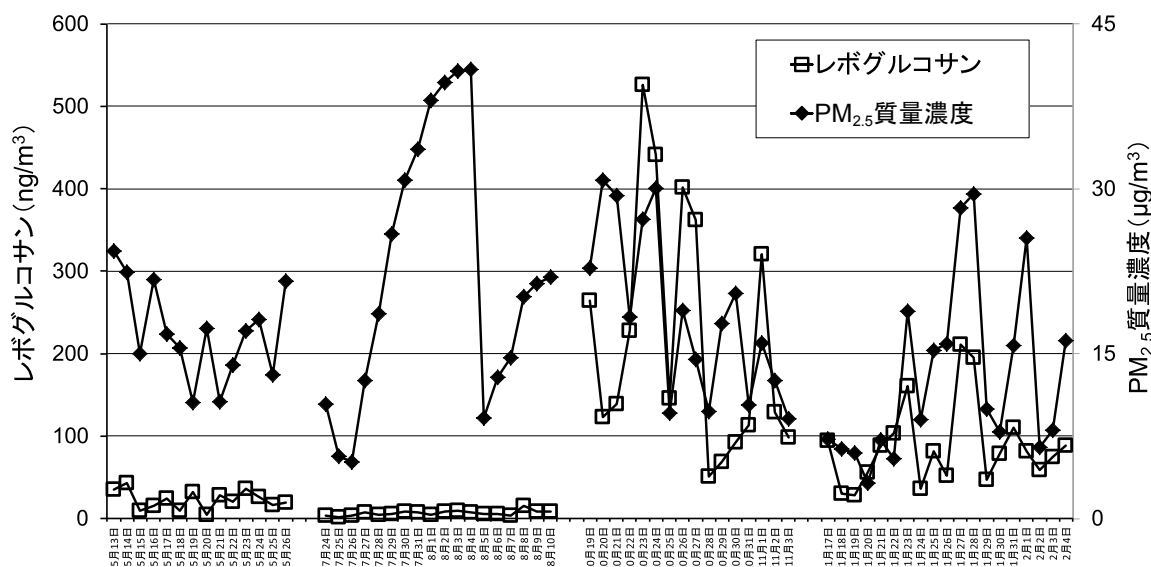


図6 平成27年度レボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度

図5から、平成26年度のレボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度の関係では、春期と夏期において、レボグルコサンはかなり低濃度で推移した。それに比べ、秋期はPM_{2.5}質量濃度とほぼ同じ動きを見せた。(レボグルコサンとPM_{2.5}質量濃度の相関はR²値で0.75であった。)また、冬期もPM_{2.5}質量濃度との連動性は高かった。(冬期の相関は、R²値で0.89と高かったが、2回の高濃度時の相関に影響を受けていると想定された。)ただし、秋期及び冬期のようにレボグルコサンがPM_{2.5}質量濃度と同じ挙動を示すとPM_{2.5}に対して常に一定の割合でレボグルコサンが存在することになり、PM_{2.5}高濃度イベントの発生源解析に使用できなくなることが想定された。次に図6の平成27年度の結果から、春期及び夏期は、平成26年度の結果と同様に、かなり低濃度で推した。平成27年度夏期のPM_{2.5}高濃度イベント時においても、レボグルコサンは低濃度で推移し、PM_{2.5}質量濃度との連動は見られなかった。特に夏期にレボグルコサンが低濃度である現象に対しては、OHラジカルによる分解が知られ、光、温度、湿度の条件によっては、数時間で70～90%減少すると報告⁶⁾⁷⁾されている。ただし、秋期に関しては、PM_{2.5}質量濃度のピークが小刻みに5回出現したのに対して、レボグルコサンはそのうち3回と連動したものの、2回は連動しなかった。このことから、平成27年度秋期の5回のイベントが、同じ発生源や発生過程を経たのではないことが推測された。このことから、レボグルコサンはPM_{2.5}発生源解析の指標性物質に使用できることが推察された。平成27年冬期も、PM_{2.5}質量濃度に対して同じ動きをしているように見られた。(相

関はR²値で0.56であった。)

3) レボグルコサンとその他バイオマス燃焼由来物質との関係解析の結果

レボグルコサンとレボグルコサン以外のバイオマス燃焼の指標性物質と考えられているカリウムイオンと有機炭素(OC)との関係を解析した。平成26年度と平成27年度の全データを用いるとレボグルコサンとカリウムイオンの相関はR²値で0.35であり、レボグルコサンとOCの相関はR²値で0.06であった。全データを用いると非常に相関は悪い結果となった。つぎに、平成27年度の秋期について解析を行った。その結果を図7に示した。

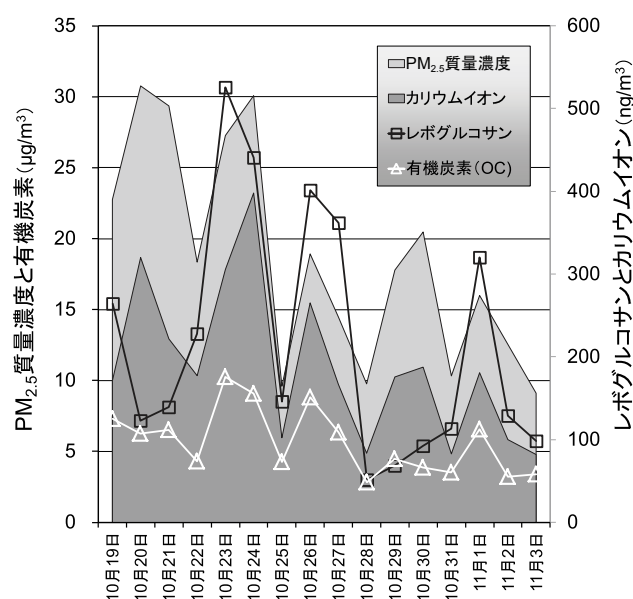


図7 レボグルコサンとその他のバイオマス燃焼由来物質の関係(平成27年秋期)

平成27年の秋期は、PM_{2.5} 質量濃度の小刻みな5回のピークに対して2回目、3回目と5回目においてレボグルコサンも同時に高濃度となっていた。また、バイオマス燃焼の指標性物質として知られる有機炭素(OC)もレボグルコサンと同様の傾向を示した。ただし、同じ指標性物質であるカリウムイオンは、5回のピークとすべて同じ挙動を示した。カリウムイオンは、バイオマス燃焼時に発生することが知られているが、廃棄物燃焼等においても多く発生する。このことから、カリウムイオンについては、バイオマス燃焼以外の指標性も考慮する必要があると考えられた。

4) 他の指標物質を用いた平成27年秋期のイベント解析の結果

平成27年秋期の小刻みな5回のイベントに関して、バイオマス以外の指標性物質であるバナジウム(重油燃焼由来指標性物質)とヒ素(石炭燃焼由来指標性物質)の検出状況を合わせて解析を行った。その結果を図8に示した。

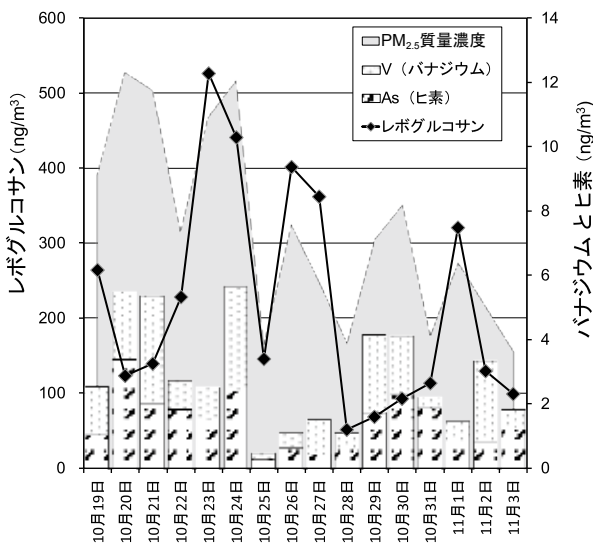


図8 他の指標性物質を用いた平成27年秋期のイベント解析

図8においてレボグルコサンを主軸にバナジウムとヒ素の積み上げグラフを第2軸に示した。PM_{2.5} 質量濃度に対しては目盛り軸を与えていないが、10月21日の1回目のピークが31 μg/m³であり、2回目のピークが30 μg/m³であった。平成27年秋期における今回の小刻みな5回のイベントは、イベント間の周期も短く、さらにPM_{2.5} 質量において30 μg/m³以上となったのは、最初の2回のピークのみであり、順次PM_{2.5} 質量濃度の減少が見られたことから、金属比等を用いた発生源解析や後方流跡線を用いた解析には言及しないが、重油もしくは石炭燃焼系由来物質が5回のピーク

に対して1回目と4回目のピークに関連していると考えられた。よって、3)の結果と合わせると小刻みな5回のイベントの発生要因は、1、4回目が重油もしくは石炭燃焼系の由来が考えられ、2、3、5回目がバイオマス燃焼系の由来が考えられることとなった。また、2回目と5回目のバイオマス燃焼由来のイベントの収束と同時に重油もしくは石炭燃焼系の由来物質の流入が観測された。

5) 平成27年秋期のイベント時の気象状態

平成27年秋期の小刻みな5回のイベント時の気象状態を調べた。気象データは、奈良気象台の10分値を用いてサンプリング時間に合わせた1日間の風向別積算風速図(m/s)を作成した。1回目のイベントの20日を図9に、4回目の30日を図10に、2、3、5回目のイベントを合わせて図11に示した。

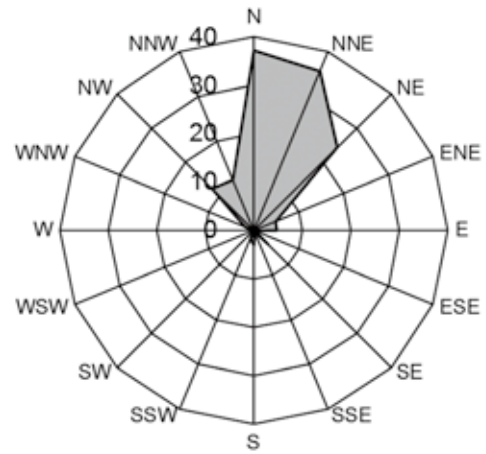


図9 10月20日の風向別積算風速図

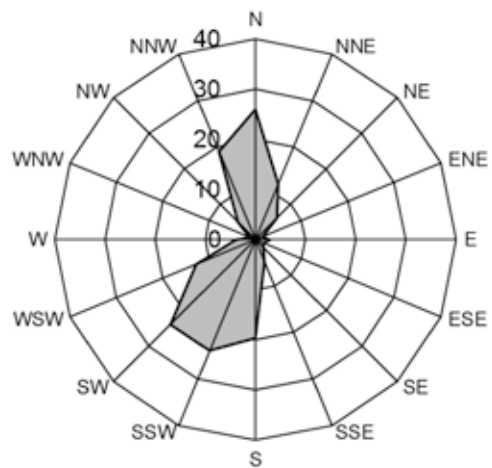


図10 10月30日の風向別積算風速図

図9の10月20日は1回目のピークであり、4)の結果から、重油もしくは石炭燃焼系由来の可能性があった。

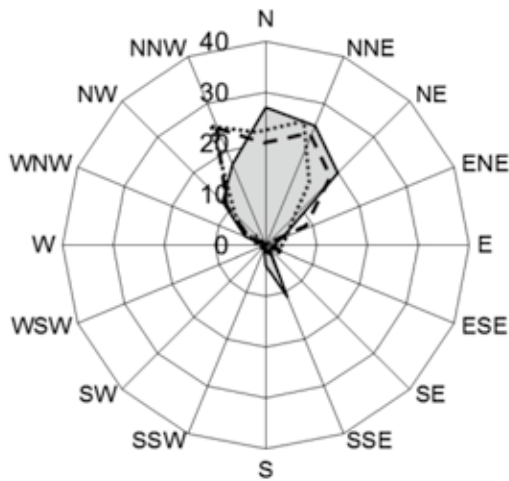


図 11 10月23日実線 (風向別積算風速図)
 10月26日太点線 (風向別積算風速図)
 11月1日細点線 (風向別積算風速図)

風向は北もしくは北北東であった。同様に図 10 の 10月 30 日は 4 回目のピークで重油もしくは石炭燃焼系由来の可能性があった。10月 30 日の風向は、西南もしくは南南西の風から、北もしくは北北西の風へ大きく変わった。それらに対して図 11 の 3 日間は、比較的穏やかな状態であったと考えられた。ただし、奈良気象台の風の特徴は、風が弱く、その風系も偏っており、北北西～北東の風が卓越していることが知られている。また、平均風速も 5 m/s 以下の風が 97% 以上を占め、静穏率も高いことが知られている。よって、一旦外部から流入してきた気塊は、奈良盆地内に止まりやすく、他の地域からの影響を受けやすいと考えられた。また、静穏な状態では、県内発生由来が考えられるイベントは起こりやすいと推測された。

考 察

今回、環境省が指定する PM_{2.5} 成分分析推奨項目レボグルコサンについて、PM_{2.5} 成分分析マニュアルに記載された誘導体化 GC-MS 法とは異なる LC/MS/MS 法にて測定方法を作成した。またイオン成分測定用の前処理溶液を使用することにより試料の共有と前処理操作の簡便化をはかった。この方法にて PM_{2.5} 中のレボグルコサンをモニタリングできることを確認した。平成 26 年度と平成 27 年度の PM_{2.5} 成分分析試料を用いて、モニタリングした結果、春期及び夏期のレボグルコサン濃度は、かなり低いことがわかった。また、秋期及び冬期のレボグルコサン濃度は高く、PM_{2.5} 質量濃度の変化と同じような傾向を示すことが多かった。しかし、平成 27 年秋期においては、レボグルコサンが関与しているイベントとそうではないイベントを確認できた。さらに、他のバイオマスの指標性物質として知られるカリウムイオンや有機炭素とレボグルコサンの関連において、カリウムイオンとの相関性に疑問があることがわかった。今後、バイオマス燃焼の指標性物質として、それぞれの物質を用いるとき考慮すべき点として、季節によるレボグルコサンの指標性と、カリウムイオンの排出源の多様性を考慮する必要があることがわかった。

文 献

- 1) Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., 他: Atmospheric Environment, 33, 173-182 (1999)
- 2) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分分析マニュアル, (2015)
- 3) Cachier, H., Liousse, C., Buat-Menard, P., 他: Journal of Atmospheric Chemistry, 22, 123-148, (1995)
- 4) Duan, F., Liu, X., Yu, T., 他: Atmospheric Environment, 38, 1275-1282 (2004)
- 5) 坂本和彦, 岡本敬義: 東京都微小粒子状物質検討会 研究成果最終報告書, (2011)
- 6) Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., 他: Environmental Science and Technology, 44, 694-699 (2010)
- 7) Chengyue, Lai., Yongchun, Liu, Jinzhu, Ma, 他: Atmospheric Environment, 91, 32-39 (2014)

PMF解析におけるレボグルコサンの活用

菊谷 有希・山本 真緒・阪井 裕貴・浅野 勝佳・中西 誠

Utilization of levoglucosan on PMF Analysis of PM_{2.5}

Yuki KIKUTANI・Mao YAMAMOTO・Hiroki SAKAI・Katsuyoshi ASANO and Makoto NAKANISHI

奈良県において採取および測定したPM_{2.5}成分をレセプターモデルにより解析を行ったところ本来は全く別の発生源と考えられるバイオマス燃焼と道路交通が一部分離できていない可能性が浮上した。このため、バイオマス燃焼に由来するPM_{2.5}に特徴的に含まれるレボグルコサンを指標成分として解析したところ、秋冬季にはよい指標成分として機能するものの、春夏季には過小評価する可能性が示唆された。

緒 言

2009年9月に微小粒子状物質(PM_{2.5})の環境基準が告示され、当県でも自動測定機によるPM_{2.5}質量濃度測定を行っているが、2012年度以降2015年度までいずれも長期環境基準である15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過している(一般環境大気汚染測定局天理局、以下天理)。このような環境基準超過は奈良県だけでなく、全国的なものであり、環境基準達成のためのPM_{2.5}低減対策が望まれる。PM_{2.5}の発生源については、はじめから粒子の形で放出される一次粒子と、排出時点では気体だが、大気中で光化学反応等により粒子化した二次生成粒子に大きく分けることができる。また、それぞれに自然由来のものと人為由来のものがある。このようにPM_{2.5}の発生源は多岐にわたるため、どのような発生源がその地域に影響を与えているかを把握することはPM_{2.5}低減に重要である。このため、地方自治体では、微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分測定を行っており、このデータを元にPM_{2.5}の発生源推定を行うことで、依然として環境基準の達成率が悪いPM_{2.5}の排出抑制対策の一助となることが望まれている。当県でも2012年度よりイオン成分を、2013年度より残りの成分も含めた成分分析を開始している。

PM_{2.5}の発生源を推定する手段の一つとして、統計的手法であるレセプターモデルを使用した解析が進められている¹⁾。これは、各種成分の濃度の変化から似通った濃度変動を示す成分を1つのグループ(=因子)として、抽出されたグループが個別の発生源に対応しているとするものである。レセプターモデルには大きく分けて、Positive Matrix Factorization (PMF)法とChemical Mass Balance (CMB)法がある。CMB

法では採取地点でのPM_{2.5}中成分の組成と、発生源から排出される成分構成(発生源プロファイル)を照らしあわせて、発生源プロファイルがある発生源それぞれが、採取地点でどのような割合でPM_{2.5}濃度に寄与したかが解析できる。ただし、採取地点の周囲の環境に応じて、発生源プロファイルを用意する必要があり、現状そのような情報はほとんどないことが、この手法をとることを困難にしている。一方PMF法では発生源プロファイルは必要ないという利点があるものの、採取されたPM_{2.5}中の成分の濃度変動のみから因子に分けるため、複数の発生源が一つの因子の中に混在する可能性がある。発生源ごとに分離すること、発生源推定を行いやすくするため、様々な発生源特有の物質(指標物質)をPMF解析に加える手法がある。既報²⁾でPM_{2.5}の発生源推定をPMF法でおこなったところ、道路交通と推定した因子が秋冬季において、バイオマス燃焼と推定した因子と混在していると思われる結果となった。そこで、バイオマス燃焼の指標物質として使用できるレボグルコサンを使用することで、PMF解析において、道路交通とバイオマス燃焼それぞれに由来するPM_{2.5}を分離することを試みた。

方 法

1. 成分分析採取期間

PM_{2.5}成分分析に用いた試料は、天理および自動車排ガス測定局自排櫃原局(以下、櫃原)で2013年度春季(5/20~6/2)、夏季(7/24~8/6)、秋季(10/23~11/5)、冬季(1/22~25)および2014年度春季(5/8~5/22)、夏季(7/24~8/8)、秋季(10/22~11/4)、冬季(1/24~2/3)に採取したものをを用いた。

2. 採取方法

ムラタ計測器サービス株式会社製 MCAS-SJ を使用し、流量 30L/min で 23.5 時間採取した。PALL 社製 Teflo (PTFE 製, 直径 47mm) と PALL 社製 2500QAT-UP (石英製, 直径 47mm) を使用し、石英ろ紙は採取前に 350℃ で 1 時間電気炉で加熱したものを使用した。

3. 測定方法

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルをもとに PM_{2.5} 質量濃度, イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分の測定を行った。

質量濃度については, PTFE フィルターを湿度 35 ± 5%, 気温 21.5 ± 1.5℃ の恒温恒湿槽に 24 時間以上静置したものを, Sartorius 社製電子天秤 (最小表示 0.1 μg) で秤量した。採取終了後にも同様に恒温恒湿槽に 24 時間以上静置した後, 同様に測定しその重量差と積算流量から PM_{2.5} 質量濃度を求めた。

イオン成分は採取した PTFE フィルターの 1/2 を使用して, エタノール 100 μL でフィルターの親水化処理をした後 10mL の超純水で超音波抽出を行い, 0.20 μm のディスクフィルター (ADVANTEC 社製 DISMIC-13HP) でろ過後, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex ICS-1100 を用いて分析した。炭素成分は石英フィルターから 1.5cm² を切り出し, Sunset Laboratory 社製カーボンアナライザーを用いて, Improve A 法で測定した。また, 無機元素成分は PTFE フィルターの 1/2 を使用してマイクロウェーブ分解装置にて酸分解したあと, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法) により Agilent 社製 ICP-MS 7500ce にて測定を行った。

レボグルコサンについてはイオン成分測定用の抽出液の一部を使用し, 浅野らの報告³⁾ による方法で分析を行った。

4. PMF 解析

PMF 解析は多変量解析の一種で, 成分濃度の時系列データセットをいくつかの因子に分解し, それぞれの因子の寄与を求める手法である。PMF モデルは以下の [1] 式で表される。ここで, x_{ij} は試料 i 中の成分 j の濃度, g_{ik} は試料 i に対する因子 k の相対寄与, f_{kj} は因子 k における成分 j の濃度, e_{ij} は試料 i 中の成分 j の観測値と計算値の残差である。PMF モデルでは任意の因子数 p について計算を実行し, [2] 式の Q を最小にする g_{ij} , f_{kj} 及び p を求める。なお, u_{ij} は試料 i 中の成分 j の不確かさである⁴⁾。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \dots [1]$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad \dots [2]$$

3. により測定した PM_{2.5} 質量, イオン成分 (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), 無機元素成分 (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sb, Pb), 炭素成分 (OC, char-EC, soot-EC) を解析対象とした。なお, char-EC=EC 1 - OCpyro, soot-EC=EC 2 + EC 3 である。これらの成分でイオンバランスと式 [3] に示すマスクロージャーモデルによりスクリーニングを行い, 0.7 以上 1.3 以下の範囲から外れた採取日のデータは精度に問題があるものとして除外した。これにより 2 地点合わせて 231 サンプルのうち 32 サンプルが除外された。

$$M = 1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-] + 2.5[Na^+] + 1.4[OC] + [EC] + 9.19[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 1.67[Ti] \dots [3]$$

これら 25 成分のうち定量下限値未満のサンプルの割合が全サンプルの 50% 以上を占める Cl⁻, Mg²⁺, Ni, Zn の 4 成分を除く 21 成分をデータセット 1 として, 解析を行った (解析①)。また, レボグルコサンは平成 26 年度より濃度測定を開始したため, 他の成分もその期間に合わせて平成 26 年度のみ期間の 104 個のデータ数, 成分数 21+ レボグルコサンの合計 22 個でも解析を行った (解析②)。

PMF 解析はアメリカ合衆国環境保護庁 (United States Environmental Protection Agency ; EPA) が開発した EPA PMF 5.0 を使用した。EPA が公表している UsersGuide に準拠して解析を行い, 詳細が書かれていない点については, II 型共同研究「PM_{2.5} の短期的 / 長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」サブグループ② (レセプターモデルグループ) の方法

表 1 PMF 解析カテゴリー分け

カテゴリー	成分
Strong	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, As, Rb, Sb, Pb, OC, char-EC, soot-EC
Weak	PM _{2.5} (質量), Na ⁺ , Cu
Bad	Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ni, Zn

にしたがった。PM_{2.5} 質量については他の成分すべてのトータル変数であるため、この後の解析ではカテゴリーを“Weak”（誤差がカテゴリー“Strong”と比較して3倍）となるように設定した。また、Na⁺とCuは解析途中でモデルと測定値間の再現性が悪かったため、カテゴリーを“Strong”から“Weak”に変更した。表1に本解析におけるカテゴリー分けを示す。因子をいくつに分けるか、最適な因子数を検討するために、各成分それぞれにかかる不確実性（Uncertainty）と因子数を変えながらテストランとして20回ずつ計算を行った。その中で、それぞれの因子プロファイルについて、因子数が多すぎると考えられるもの（1成分しか含まれないような因子が現れる場合）は不適として除外した。残った候補の因子数と不確実性の組み合わせについて、Bootstrap法による検証を20回ずつ実施した。テストランの結果がBootstrap法の計算結果の四分位範囲に入っている場合は、テストランの結果は特殊な解ではなく、今回用いたデータセットから得られる安定した解であると判断した。そのため、最も四分位範囲に入っている成分数が多い因子数を最適解とした。このテストランの結果を元に、100回で本計算を行い、PMF解析の結果を得た。

結果および考察

レボグルコサンの有無によるPMF解析結果の比較

レボグルコサンを含まない21成分、サンプル数199個の解析①とレボグルコサンを含む22成分、サンプル数104個の解析②で、いずれも7つの因子に分けた場合が最適と考えられた。その7因子は、硫酸塩（石炭燃焼）、硫酸塩（重油燃焼）、硫酸塩（Unknown）+海塩、土壌、バイオマス燃焼、道路交通、半揮発性粒子である。例として、解析①の結果のうちPM_{2.5}質量濃度への寄与が最も大きかった、硫酸塩（Unknown）+海塩と推定した因子（以下、単に硫酸塩（Unknown）+海塩という、他の因子も同じ）を図1-1に、レボグルコサンを解析に含めるか否かで影響があると考えた、バイオマス燃焼および道路交通の因子プロファイルを図1-2、1-3に示す。また、解析②の結果を図2-1~3に示す。硫酸塩（Unknown）+海塩では、解析①と解析②で各成分の配分割合に大きな差は見られなかったが、バイオマス燃焼では、解析①と比べ解析②のほうがK⁺、Sbの配分割合が小さくなった。またレボグルコサンはこの因子に80%以上配分されたことから、図2-2のこの因子がバイオマス燃焼を発生源とするものであると考えられた。一方、道路交通で

は、解析①と比べ解析②でNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Cr、Cu、Sb、OC、char-ECで配分割合に差が見られた。この因子にはレボグルコサンは全体の1%未満しか配分されなかった。なお、レボグルコサンはこれら以外の因子には、半揮発性粒子に10%、他は5%未満であった。次に、解析①と解析②で各因子のPM_{2.5}質量濃度への寄与濃度（以下、寄与濃度）の相関係数を取ったところ、表2の通りとなった。表3には2014年度の解析①と解析②のバイオマス燃焼による寄与濃度の季節別の相関係数を示す。また、解析①と解析②の硫酸塩（Unknown）+海塩、バイオマス燃焼と道路交通に由来するPM_{2.5}質量濃度の日間変動を図3-1~3に示す。

解析①と解析②で各因子のPM_{2.5}質量濃度の相関係数を取ったところ、バイオマス燃焼は $r^2=0.745$ 、道路交通は $r^2=0.256$ となった。このため、レボグルコサンの有無により、これら2種の発生源に由来すると推定した因子が、実は混在していたことを明らかにした。さらに表3と図から、バイオマス燃焼は、秋冬季には解析①と解析②で良い一致をしているものの、春季および夏季に大きく差があることがわかった。バイオマス燃焼よりも道路交通で相関係数が悪かった原因については、バイオマス燃焼が秋冬季に一致しているのに比べ、道路交通が年間を通じて一致が悪いためである

表2 レボグルコサン有と無による各推定発生源の寄与濃度の相関係数

因子	相関係数
道路交通	0.256
バイオマス燃焼	0.745
硫酸塩(Unknown)+海塩	0.884
硫酸塩(石炭燃焼)	0.933
硫酸塩(重油燃焼)	0.948
土壌	0.972
半揮発性粒子	0.989

表3 レボグルコサン有と無の寄与濃度の相関係数（バイオマス燃焼、季節別）

季節	r^2
春季	0.121
夏季	0.294
秋季	0.767
冬季	0.881

バイオマス燃焼では、春夏季に解析①>解析②となり、特にレボグルコサンを解析に含めた解析②で、ほ

とんどPM_{2.5}への寄与濃度がみられない結果となった。これは指標成分として使用したレボグルコサンの化学的性質による影響が考えられる。Christopherらによると、特に気温が高い場合、レボグルコサンと大気中

のOHラジカルが反応し、レボグルコサンを分解するとの報告がある⁵⁾。このため、実際にはバイオマス燃焼に由来するPM_{2.5}が捕集されているにもかかわらず、指標成分であるレボグルコサンが発生源から採取地点

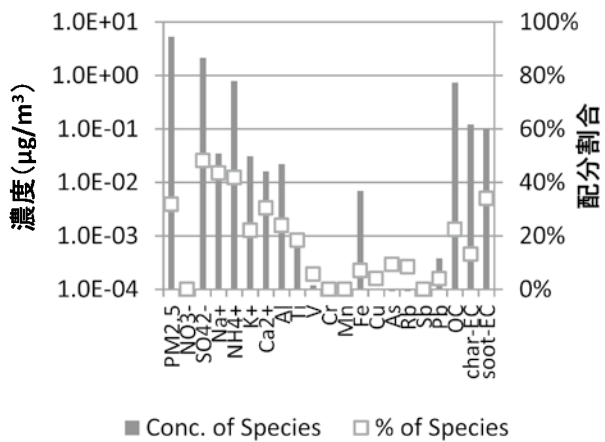


図1-1 因子プロファイル
(硫酸塩 (Unknown)+海塩,レボグルコサンなし)

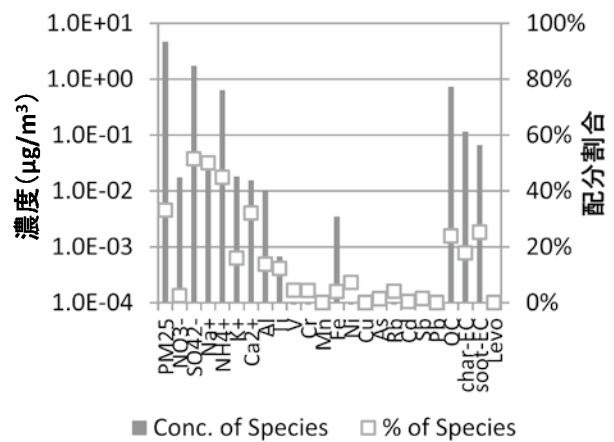


図2-1 因子プロファイル
(硫酸塩 (Unknown) +海塩,レボグルコサンあり)

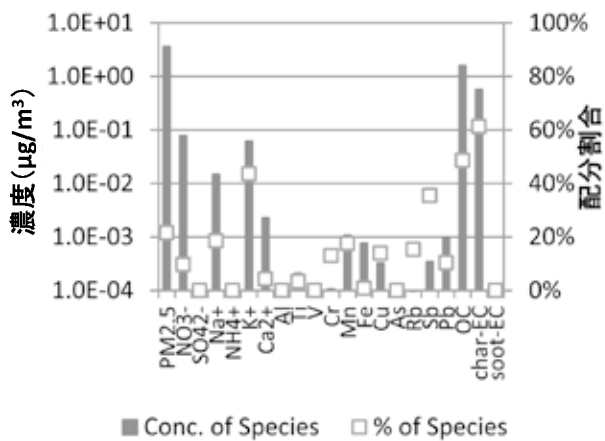


図1-2 因子プロファイル
(バイオマス燃焼, レボグルコサンなし)

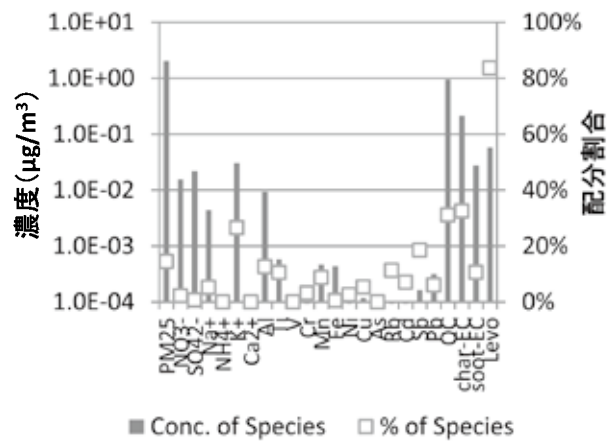


図2-2 因子プロファイル
(バイオマス燃焼, レボグルコサンあり)

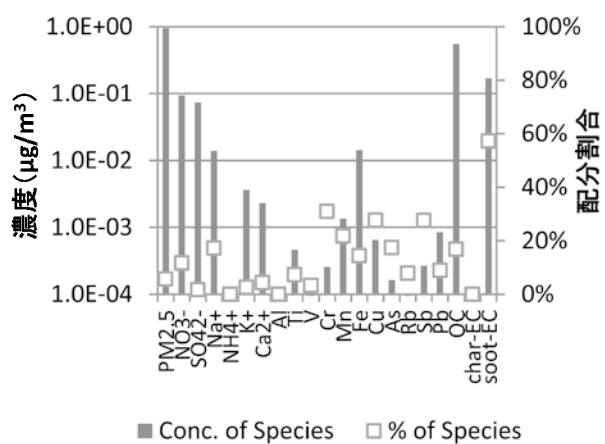


図1-3 因子プロファイル
(道路交通, レボグルコサンなし)

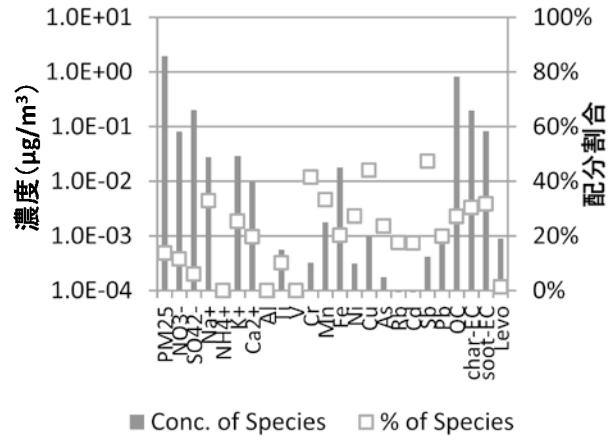


図2-3 因子プロファイル
(道路交通, レボグルコサンあり)

にたどり着くまでの間に大気中で分解するために、春夏季ではバイオマス燃焼の寄与を過小評価する結果になったと考えられる。また、図1の道路交通の因子では、解析①よりも解析②で、OCやK⁺、char-ECの配分割が増加していた。本来はバイオマス燃焼に由来

するPM_{2.5}が、春夏季には道路交通に振り分けられたためと考えられる。このことは、当初の目的であるバイオマス燃焼の指標成分として加えたはずのレボグルコサンが、逆に温暖期においては、道路交通とバイオマス燃焼のPM_{2.5}への寄与を混在させる結果となった

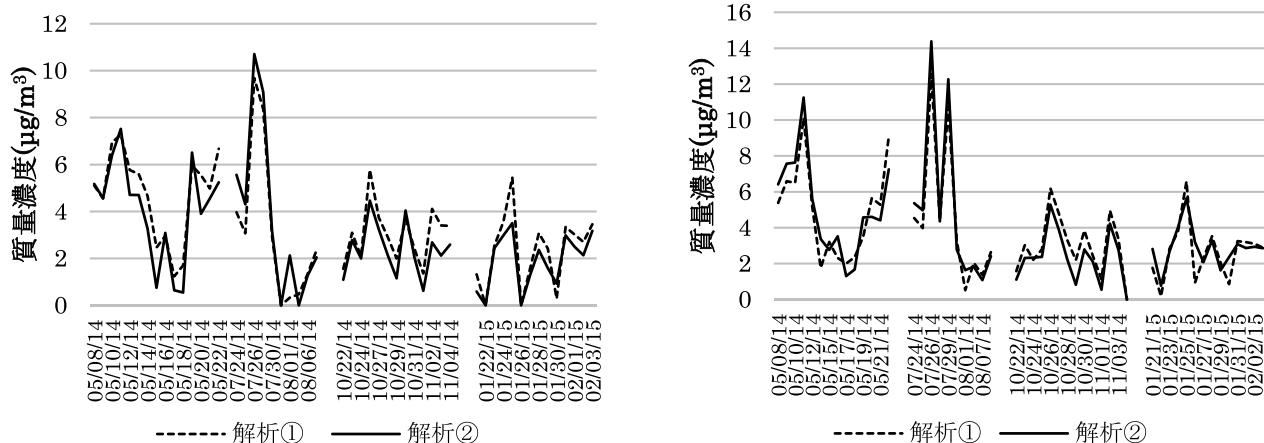


図 3 - 1 硫酸塩 (Unknown) + 海塩の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

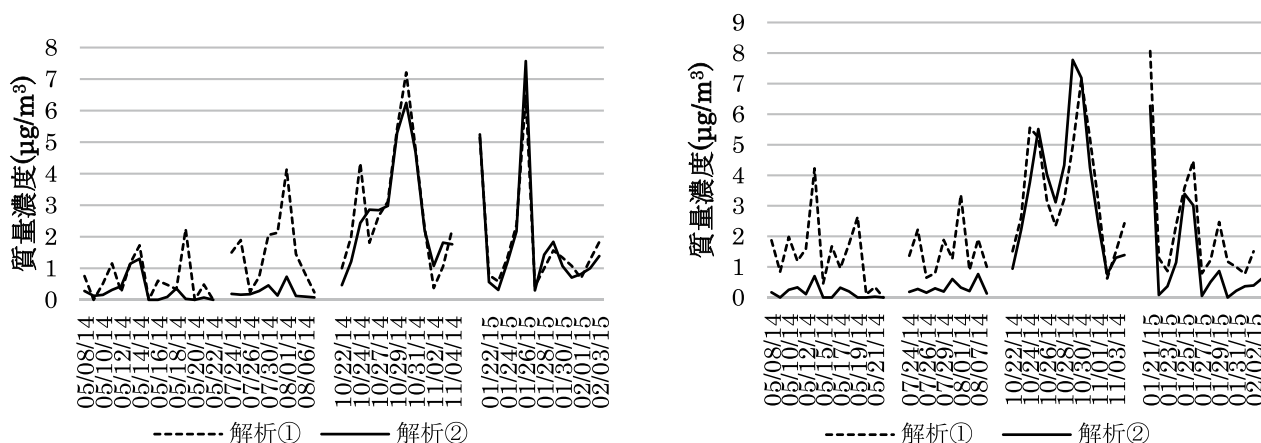


図 3 - 2 バイオマス燃焼の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

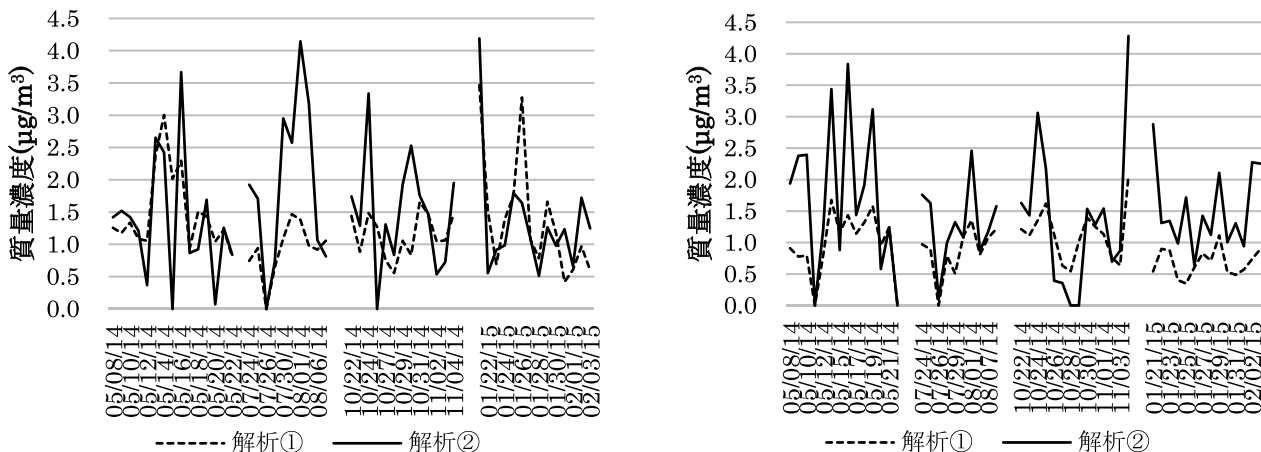


図 3 - 3 道路交通の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

ことを示している。以上のことを踏まえると、因子プロフィールから発生源推定する際にレボグルコサンを使用することでバイオマス燃焼であるか否かの判定には有用であるものの、寄与濃度を推定しようとする温暖期において過小評価する可能性を考えるべきである。したがって、今回のようにレボグルコサンを入れずに解析を行う場合と、レボグルコサンを加えた解析の2通りを行い、因子プロフィールの差やレボグルコサンの分解の影響の少ない寒冷期の日間変動を比較する必要がある。まず、レボグルコサンを使用した解析結果を基本に、レボグルコサンを使用していない結果が、他の発生源の影響と混在していないかを評価する。他の発生源との混在が見られなければ、レボグルコサンを入れずに解析した結果で、最終的にその地点の年間を通じたPM_{2.5}質量濃度のバイオマス燃焼の寄与割合を算定する必要があると考えられる。

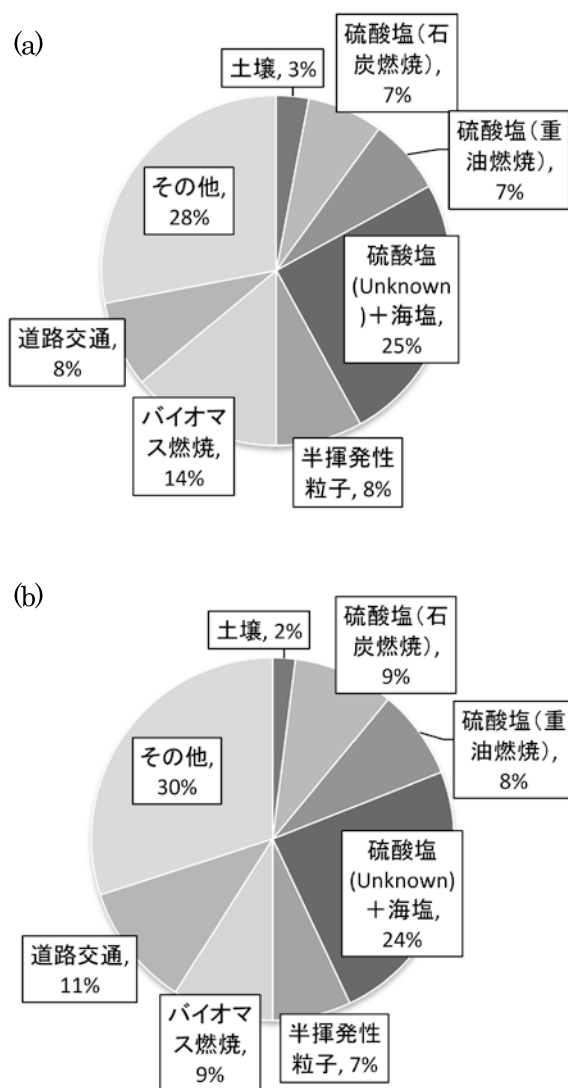


図4 2014年度発生源別寄与割合 (a): 解析① (レボグルコサンなし), (b): 解析② (レボグルコサンあり)

2014年度の発生源別PM_{2.5}寄与割合を図4に示す。レボグルコサンの有無により、バイオマス燃焼が解析①が14%、解析②で9%となっており、この5%のほとんどは、温暖期のバイオマス燃焼による寄与の過小評価分と考えられる。また、その過小評価分は一部道路交通に移り、解析①と比べ解析②で3%増加した。その他の発生源については1~2%の差があるものの、ほとんど解析①と②で変化はなかった。

まとめ

奈良県下2地点で採取しPM_{2.5}成分測定データを用いてPMF解析を行った結果、推定される発生源は7つに分かれ、硫酸塩(石炭燃焼)、硫酸塩(重油燃焼)、硫酸塩(Unknown)+海塩、土壌、バイオマス燃焼、道路交通、半揮発性粒子であることがわかった。

レボグルコサン以外は同じデータセットを使用し、レボグルコサンがPMF解析におけるバイオマス燃焼の指標となるかを調べた。その結果、奈良県の2014年度のデータでは、バイオマス燃焼と道路交通以外の因子ではほとんど影響はなかったが、バイオマス燃焼と推定した因子では、温暖期と寒冷期でレボグルコサンの有無で大きな差が見られた。寒冷期ではレボグルコサンの有無でPM_{2.5}質量への寄与濃度にほとんど違いはみられなかった。一方で、温暖期ではレボグルコサンを解析に使用しない場合では、7/31~8/4の期間で最大約4 μg/m³のPM_{2.5}への寄与が見られるものの、レボグルコサンを解析に使用した場合には、同期間で1 μg/m³未満との結果になった。温暖期にはレボグルコサンが大気中で分解されることから、レボグルコサンを使用した場合には、バイオマス燃焼からのPM_{2.5}質量濃度への寄与が過小評価される可能性が示された。

謝辞

本研究のPMF解析については、国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究の一環として実施しました。

文献

- 1) 飯島明宏: 入門講座 大気モデル - 第5講レセプターモデル -, 大気環境学会誌, 46, (4) A53-A60 (2011)
- 2) 菊谷有希, 他: 2013-2014年度の奈良県における微小粒子状物質(PM_{2.5})の発生源の推定, 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 2, 30-34 (2015)

- 3) 浅野勝佳, 他: PM_{2.5} 成分分析における LC/MS/MS を用いたレボグルコサン類の測定について, 第 56 回大気環境学会, (2015)
- 4) 中坪良平, 他: 兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定(2) - PM_{2.5} の発生源解析 -, (財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 3, 21-25 (2012)
- 5) Christopher J. et. al, Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, 37, L09806, (2010)

奈良県内河川の HBCD 濃度実態調査

荒堀 康史・川辺 千明・佐羽 俊也

Survey of HBCD in River Water in Nara Prefecture

Yasushi ARAHORI・Chiaki KAWABE and Toshiya SABA

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質に追加され、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の対象物質となったヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) について、奈良県内河川のうち、大和川流域について環境調査を行った。α～εの異性体について調査を行った結果、幾つかの地点でγ体を中心に検出し、その濃度は最大 8.8ng/L であった。しかしながら各異性体とも検出しない地点も多く、排出源は地域的な偏りが見られた。

緒言

ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) は、発泡ポリスチレン製の断熱材・土木建材・畳等の樹脂用難燃剤、ポリエステル製のカーテンや自動車ファブリック等の繊維用難燃剤として使用されてきた¹⁾。しかしその難分解性や生物濃縮性のため、国際的には2013年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質に追加された。

国内でも化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令が平成26年3月19日に改正され、同年5月1日よりHBCDの製造・輸入及び使用が禁止され、同年10月1日よりHBCDを使用した製品の輸入についても規制された。HBCDは最近まで継続して製造・使用されてきており、環境中からも検出されている事例もある^{2, 3)}。しかしながら、奈良県内ではほとんど調査はされておらず、汚染実態はわかっていない。本調査では、奈良県内で事業所や人口が多い大和川流域から、水質の汚染実態を解明することを目的とした。

方法

1. 対象物質

ヘキサブロモシクロドデカンのα～ε各異性体

2. 試薬

α, β, γ, δ, ε-HBCD, サロゲートとして¹³Cで標識したα, β, γ-HBCD, シリンジスパイクとし²Hで標識したα-HBCDはWellington Laboratories社製。アセトン, ヘキサン, ジクロロメタンは和光純薬工業社製残留農薬・PCB試験用5000

を用いた。メタノール, アセトニトリルは和光純薬工業社製LC/MS用を用いた。

超純水は小松電子製うるぴゅあKE-0147Aから採取した。

固相ディスクは3M社製Empore Disk C18及びSUPELCO社製ENVI-Disk (ENVI-18DSK)を用いた。

クリーンアップには、SUPELCO社製Supelclean ENVI-Carb SPE Tubes 0.5g 6mLを、抽出液の濾過にはメルク社製コスモナイスフィルターW (Pore Size 0.45μm Filter Diameter 13mm)を用いた。

3. 装置

UPLCはWaters社製ACQUITY, 質量分析計はWaters社製Xevo-TQを用いた。

4. 測定条件

1) UPLCの条件

カラム: GL Science社製Inertsil ODS-4

150mm × 2.1mmID, 3μm

オープン温度: 50℃

流速: 0.3mL/min

注入量: 5μL

移動相: 表1に示す

2) 質量分析計の条件

イオン化方式: ESI Negative

キャピラリー電圧: 2.8kV

コーン電圧: 28V

表1 UPLC 移動相の条件

時間 [min]	移動相A [%]	移動相B [%]	curve
initial	40	60	
0.50	40	60	11
20.00	30	70	6
22.00	40	60	1

移動相A: 水

移動相B: アセトニトリル

Extractor:14V

イオンソース温度: 110°C

脱溶媒ガス温度: 500°C

コーンガス流量: 50L/h

脱溶媒ガス流量: 1000L/h

コリジョンガス流量: 0.15mL/min

コリジョンエネルギー: 10V

LM Resolution 1: 2.88

HM Resolution 1: 14.80

LM Resolution 2: 2.82

HM Resolution 2: 15.00

- 3) 各物質のリテンションタイムと定量イオン表2に示す。

5. 試料の前処理

試料水 2000mL にサロゲートを添加し、吸引濾過装置を用いてガラス繊維濾紙 GA100 で濾過した。試料を採取したメジューム瓶や吸引濾過装置ファンネルの内壁は、60% メタノールを用いて洗い込みを行った。続いて、濾液をメタノールと超純水でコンディショニングした固相ディスクに通水し、同様に洗い込みを行った。その後濾紙と固相ディスクを 40°C の乾燥機に入れ、水分を除去した。濾紙と固相ディスクをビーカーに入れ、アセトン 20mL を入れて超音波を 10 分照射し、対象物をアセトンに溶出させてアセトンを採取した。次いでヘキサン 20mL を入れて同様に溶出させた。アセトンとヘキサンを合わせ、ロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹きつけで乾固直前まで濃縮し、ヘキサン 1 mL に溶解した。これをヘキサンのコンディショニングした Envi-Carb に通し、25% ジクロロメタン/ヘキサン 10mL を通してクリーンアップを行った。溶出液を乾固直前まで窒素ガス吹きつけを行い、80% メタノール 1 mL で定容する。これをコスモナイスフィルターで濾過し、LC/MS/MS で測定した。

表2 各物質のリテンションタイムと質量分析計の設定値

物質名	リテンション タイム [min]	プリカーサ イオン	プロダクト イオン
α -HBCD	20.92	640.80	78.90
β -HBCD	21.19	640.80	78.90
γ -HBCD	22.83	640.80	78.90
δ -HBCD	20.62	640.80	78.90
ϵ -HBCD	22.57	640.80	78.90
13C α -HBCD	20.90	652.80	80.90
13C β -HBCD	21.18	652.80	80.90
13C γ -HBCD	22.82	652.80	80.90
α -HBCD	20.70	657.90	80.90

6. 環境試料の測定

奈良県北西部の奈良盆地を流域とする大和川及びその支流の調査を行った。調査地点は図に示す。HBCD には異性体が存在するが、今回は標準品が入手出来た $\alpha \sim \epsilon$ の異性体を対象とした。試料水は予めメタノールで洗浄した 2L メジューム瓶に採取した。採水器具はステンレス製を用いた。

結 果

測定条件は、化学物質と環境^{4, 5)}を参考に検討した。当初 UPLC のカラムは SUPELCO 社製 Ascentis Express C18 10cm \times 2.1mmID, 2.7 μ m を用い、移動相は水-アセトニトリル系で検討した。文献では、移動相は水-メタノール-アセトニトリルの 3 液で行っていたが、今回用いた機種では 2 液しか設定出来ないため、2 液で検討した。移動相を水-アセトニトリルで検討した結果、当初用いた長さ 100mm のカラムでは α , β , γ の異性体は分離可能であるが、 α と δ , γ と ϵ の分離が出来なかった。そこで別のメーカーではあるが、長さ 150mm のカラムを用いると 100mm のカラムでは分離出来なかったそれぞれの成分の分離が可能となったため、記載の条件で測定を行うこととした。

調査は 2014.5.28 ~ 2015.8.12 の間、4 回サンプリングを行った。測定結果を表3に示す。HBCD の $\alpha \sim \epsilon$ の各異性体毎の濃度は、 α 体は 0.25ng/L 未満 ~ 0.71ng/L、 γ 体は 0.25ng/L 未満 ~ 8.8ng/L 検出した。 β 体、 δ 体及び ϵ 体は全ての地点で 0.25ng/L 未満であった。一般的な工業用 HBCD の組成は γ 体の比率が最も高いと言われており、本調査でも γ 体の比率が高い結果となった。濃度別に見ると、HBCD を最も高濃度で検出したのは地点①で、 α 体が 0.68ng/L と γ 体が 8.8ng/L

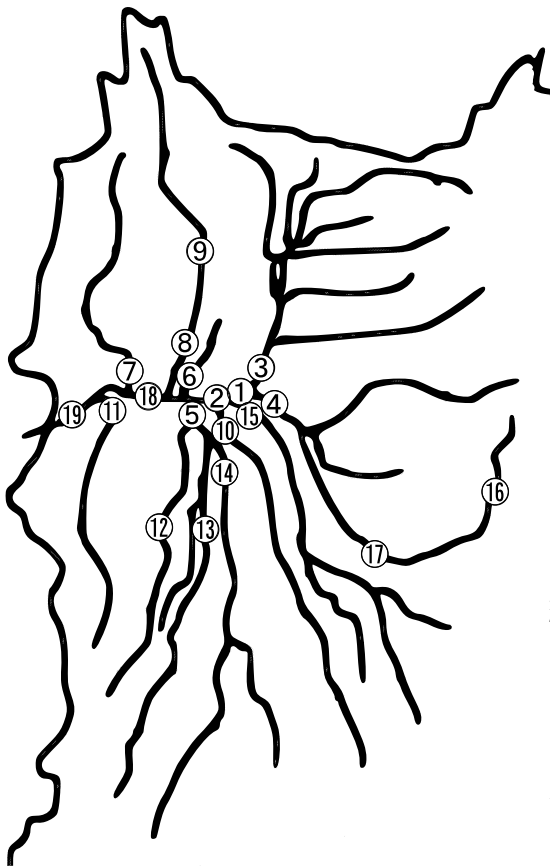


図 調査地点

L, 次いでその下流にある地点②の濃度が高かった。地点①は佐保川と大和川の合流地点の少し下流に位置しているが、発生源の検討のためにこの上流にある地点③及び地点④の濃度を調査した。地点③及び地点④での濃度は、それぞれ α 体 0.48ng/L と γ 体 4.1ng/L 、 α 体 0.25ng/L 未満と γ 体 0.36ng/L であった。一方定量下限値未満の地点は、⑯のように上流に汚染源となる事業所等が存在しない地点。地点④⑩⑫⑬⑭⑰といった大和川の南側の地域であった。大和川の北側の地域から流入する河川については、地点⑥⑦のように定量下限値未満の地点と、地点⑧⑨のように濃度は低いものの γ 体を検出する地点があった。

一部の地点については、複数回のサンプリングを行った。地点②では3回の調査を行っているが、濃度の変動は大きく、最大10倍以上の変動が見られた。地点④および地点⑤では各物質とも定量下限値未満の時と、 γ 体を 1ng/L 未満であるが検出した時期があった。

考 察

河川水のHBCD濃度については、環境省の調査³⁾では α 体の最大濃度 6.3ng/L 、 β 体 1.3ng/L 、 γ 体

65ng/L となっており、検出頻度は α 体と β 体が $4/47$ 、 γ 体が $5/47$ と報告されている。奈良県で調査した結果はこの範囲の濃度であった。本調査で高濃度で検出した地点である地点①並びにその周辺地点である②～④の結果について、地点③又は④から①の間で大きく濃度が上昇していることから、この間に放出している事業所の存在が示唆される。この付近で多量に排水する事業所としては下水処理場があり、その放流水が大きい影響を与えている可能性がある。しかし、下水処理場放流口の上流である地点③でも検出していることから、下水処理場以外の排出源も存在していると考えられる。このケースと類似した地点として、他の下水処理場の下流である地点⑤での調査も行った。地点⑤の結果は γ 体が 0.45ng/L であり、前者と比較して一桁程度濃度が低い結果で、下水処理場が必ずしも河川に大きい影響を与えるものではないことが示された。この二つの下水処理場は流域下水道の処理施設であり、処理区域は概ね本調査で対象とした大和川の北・東側および南側を処理区域としている。HBCDの含有量に関しては、それぞれの地域的な特性の可能性があるので、それぞれの下水処理場の処理区域を流れる河川の調査を行った。大和川の北側の地域を流域とする河川であるが、下水処理場の影響を受けていない地点③⑥⑦⑧⑨については、③は α 体 0.48ng/L 、 γ 体 4.1ng/L とこの流域では高い濃度であった。⑥は繊維関係の工場が、⑦にも工場・事業所等が存在するが、HBCDは検出しなかった。⑧と⑨は同じ河川の下流・上流である。この河川は下流の⑧で若干 γ 体の濃度が上昇しているが、両地点とも濃度は低く、多量に排出している事業所等は少ないと思われる。一方南側を流域とする河川は、⑪のように γ 体を僅かに検出した地点もあるが、⑫や⑬のように周囲に事業所や住宅が多い地域、⑭のように周辺は田園地帯だがその上流に事業所や住宅が多い地域がある河川でも検出していない。前者の処理区域を流れる河川③④⑥～⑩では、後者の処理区域を流れる河川⑪～⑬と比較して検出頻度・濃度が高い傾向が見られたことから、前者の処理区域である大和川の北・東側にHBCDの排出源が多い可能性がある。

謝 辞

本調査は国立環境研究所とのⅡ型共同研究「国内における化審法関連化学物質の排出源及び動態の解明」の支援を受けたもので、国立環境研究所や代表者である東京都環境科学研究所並びに参加機関の担当者の皆様様に支援・ご教示を頂きましたことを感謝致します。

表3 測定結果

地点名	採水日	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD	河川名	地点番号
初瀬取入口	2014.5.28	<0.25	<0.25	<0.25	-	-	大和川	⑯
太子橋	2014.5.28	0.41	<0.25	2.6	-	-	大和川	②
藤井	2014.5.28	<0.25	<0.25	1.0	-	-	大和川	⑲
小柳橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	<0.25	-	-	曾我川	⑭
御幸大橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	0.31	-	-	大和川	⑱
太子橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	0.58	-	-	大和川	②
川久保橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	<0.25	-	-	大和川	④
出口橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	<0.25	-	-	大和川	⑰
保橋	2014.10.8	<0.25	<0.25	<0.25	-	-	曾我川	⑤
吐田橋	2014.11.27	<0.25	<0.25	0.57	<0.25	<0.25	寺川	⑮
保田橋	2014.11.27	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	飛鳥川	⑩
保橋	2014.11.27	<0.25	<0.25	0.63	<0.25	<0.25	曾我川	⑤
弋鳥橋	2014.11.27	<0.25	<0.25	0.48	<0.25	<0.25	富雄川	⑧
大和田橋	2014.11.27	<0.25	<0.25	0.28	<0.25	<0.25	富雄川	⑨
額田部高橋	2015.8.12	0.48	<0.25	4.1	<0.25	<0.25	佐保川	③
板屋ヶ瀬橋	2015.8.12	0.68	<0.25	8.8	<0.25	<0.25	大和川	①
川久保橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	0.36	<0.25	<0.25	大和川	④
太子橋	2015.8.12	0.71	<0.25	7.5	<0.25	<0.25	大和川	②
保橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	0.45	<0.25	<0.25	曾我川	⑤
岡崎川流末	2015.8.12	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	岡崎川	⑥
竜田大橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	竜田川	⑦
だるま橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	0.40	<0.25	<0.25	葛下川	⑪
城上宮橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	高田川	⑫
松塚橋	2015.8.12	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	葛城川	⑬

[ng/L]

文 献

- 1) 製品含有化学物質のリスク評価ヘキサブロモシクロドデカン: 独立行政法人製品評価技術基盤機構 (2013)
- 2) 加藤みか, 西野貴裕, 木村匠汰他: 第49回日本水環境学会年会講演集 532 (2015)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: 平成24年度版化学物質と環境, 327 (2012)
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 化学物質と環境平成21年度化学物質分析法開発調査報告書, 699-727 (2010)
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 化学物質と環境平成21年度化学物質分析法開発調査報告書, 728-755 (2010)