

平成27年度

# 奈良県景観・環境総合センター研究報告

No.3

2015

ANNUAL REPORT OF  
NARA PREFECTURE LANDSCAPE  
AND ENVIRONMENT CENTER

## はじめに

平素は、奈良県景観・環境総合センターの業務の推進にご理解ご協力を賜り、厚くお礼申し上げます。

この度、平成27年度奈良県景観・環境総合センター研究報告が出来上がりましたので、ご報告いたします。

当センターは、平成25年4月に（旧）奈良県保健環境研究センターから大気環境担当と水環境担当が分離し、奈良県景観・環境保全センターへ統合されて、名称を奈良県景観・環境総合センターと変更されてきたもので、本冊子はその景観・環境総合センターの研究部門（大気係・水質係）について、研究施設の概要や業務概要、調査研究・報告等を取りまとめたものです。

当センターの研究部門では、環境関連の検査業務や、県が環境施策を実施する上で必要とされる技術的支援、調査研究を行っています。

検査業務については、法令に基づく常時監視のための測定や環境行政上必要な測定、また突発的な異常水質等の発生時の原因特定のための水質測定等を行っています。

調査研究については、行政ニーズを踏まえて課題を設定することを心がけるとともに、広域性と地域性を同時に考慮すべき課題については、国環研と複数の地環研等の研究者が参加して共同研究を実施する、いわゆるⅡ型共同研究に積極的に参加するなど、調査研究の充実を図っています。

また、調査研究の実施にあたっては、当センターの実施する調査研究業務に客観的かつ公正な評価を加え、調査研究の充実とその成果の普及を図ることを目的に、外部評価委員会による評価をいただいています。この年報をご覧になった皆様からのご意見、ご助言をいただければ幸いです。

地方環境研究所は、行政の環境施策の実施や危機管理事象への対応を下支えする機関であり、施策執行機関が地方の実態に即した対策を取るための科学的根拠を示すことが求められていると考えます。

これらの期待に応えるべく、日々業務の推進に精励してまいりますので、皆様のご指導、ご支援を賜りますようお願いいたします。

平成29年1月

奈良県景観・環境総合センター  
所長 藤井 幸雄



# 目 次

## 第1章 総 説

1. 沿 革	1
2. 組 織	1
(1) 機構と事務分掌	1
(2) 職員構成	1
(3) 人事記録	2
(4) 職員名簿	2
3. 施 設	3
(1) 土 地	3
(2) 建 物	3
(3) 奈良県景観・環境総合センター研究施設配置図	4
4. 新規購入備品	5
5. 予算及び決算	5
6. 企画情報関連	6
(1) 職員の出席した学会，研究会，講習会，研修会等	6
(2) 施設見学	7
(3) 当センター職員を講師とする講演会，技術・研修指導	8
(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究	8
(5) 保健研究センター研究発表会	8
(6) 外部評価制度	8

## 第2章 試験・検査概況

大気係	11
水質係	14

## 第3章 調査研究・報告

### 第1節 研究報告

1. LC/MS/MS を用いた PM <sub>2.5</sub> 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	17
..... 浅野勝佳・阪井裕貴・菊谷有希・山本真緒・中西 誠	
2. PMF 解析におけるレボグルコサンの活用	24
..... 菊谷有希・山本真緒・阪井裕貴・浅野勝佳・中西 誠	
3. 奈良県内河川の HBCD 濃度実態調査	31
..... 荒堀康史・川辺千明・佐羽俊也	

## 第2節 研究ノート

1. 奈良県における有害大気汚染物質（ヒ素）の現状について  
..... 浅野勝佳・山本真緒・中西 誠 35
2. 2014年度 微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）1週間サンプリングの解析結果  
..... 山本真緒・菊谷有希・浅野勝佳・中西 誠 40
3. 平成26年度PM<sub>2.5</sub>成分分析の結果について  
..... 阪井裕貴・菊谷有希・山本真緒・浅野勝佳・中西 誠 46
4. 奈良県と他府県の放射能濃度の比較について  
..... 中山義博・浅野勝佳・中西 誠 51
5. 大和川水系における大腸菌群数及び大腸菌数に関する調査  
..... 北村栄治・長尾 舞・川辺千明・荒堀康史・平井佐紀子・佐羽俊也 55
6. 奈良県内大和川水系におけるバナジウムの環境実態調査  
..... 長尾 舞・佐羽俊也 59

## 第3節 資料

1. 奈良県における環境放射能調査（平成27年4月～平成28年3月）  
..... 中山義博・浅野勝佳・中西誠 63
2. 溶離液ジェネレーターを用いたイオンクロマトグラフによるアミン類と陽イオンの分析  
..... 平井佐紀子・佐羽俊也 65

## 第4節 報告書の要旨..... 67

## 第5節 研究発表の抄録..... 69

## 奈良県景観・環境総合センター研究報告投稿規定..... 71

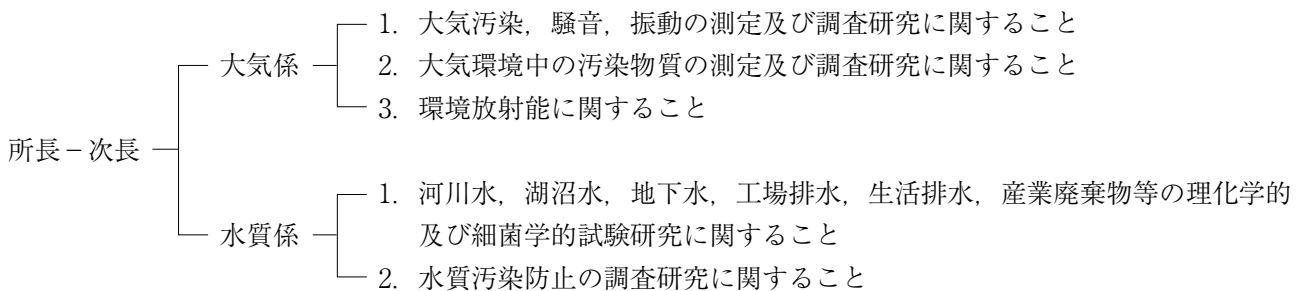
# 第1章 総説

# 1. 沿 革

- (1) 昭和 23 年 6 月 25 日 奈良県告示第 167 号を以て、奈良市登大路町奈良県庁内に奈良県衛生研究所を設置
- (2) 昭和 28 年 3 月 31 日 奈良県条例第 11 号を以て、奈良市油阪町に庁舎を新築移転
- (3) 昭和 41 年 3 月 30 日 奈良市西木辻八軒町に奈良保健所との合同庁舎を新築移転
- (4) 昭和 46 年 3 月 24 日 奈良市大森町に独立庁舎を新築移転
- (5) 昭和 46 年 5 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、環境公害課、予防衛生課の 3 課を設置
- (6) 昭和 48 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、食品化学課を新設
- (7) 昭和 50 年 2 月 28 日 前庁舎に接して約 1,276㎡ の庁舎を新築
- (8) 昭和 62 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、公害課、環境課、食品化学課、予防衛生課の 5 課制に編成替え
- (9) 平成 2 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、大気課、水質課、食品生活課、予防衛生課に編成替え
- (10) 平成 12 年 4 月 1 日 県感染症情報センターを所内に設置
- (11) 平成 14 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、奈良県保健環境研究センターと名称変更し総務課と試験研究グループ（大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当）に編成替え
- (12) 平成 18 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、総務課、精度管理担当、大気環境担当、水環境担当、食品担当、ウイルス・細菌担当に編成替え
- (13) 平成 22 年 4 月 1 日 技術担当を置く
- (14) 平成 23 年 4 月 1 日 技術担当を解く
- (15) 平成 25 年 4 月 1 日 奈良県行政組織規則の改正により、大気環境担当及び水環境担当は奈良県景観・環境総合センターの試験研究部門として大気係、水質係に編成替え。奈良県保健環境研究センターは奈良県保健研究センターと名称変更し、総務課、精度管理担当、食品担当、細菌担当、ウイルス・疫学情報担当に編成替え。試験研究施設は桜井市栗殿に新築移転。

# 2. 組 織 (試験研究部門のみ)

## (1) 機構と事務分掌 (平成 28 年 4 月 1 日現在)



## (2) 職員構成 (平成 28 年 4 月 1 日現在)

区 分	事務職員	技術職員				計
		薬学	獣医学	理工農学	臨床検査学	
所 長	1					1
次 長	1					1
大 気 係				6		6
水 質 係			1	5		6
計	2		1	11		14

(3) 人事記録

退職及び転出

28. 3. 31	所 長	土 井 正 裕	退職
	次 長	堀 井 弘 文	退職
	指 導 研 究 員	中 山 義 博	退職
	主 任 主 事	菊 谷 有 希	環境政策課へ

転入及び昇格

27.10. 1	主 事	阪 井 裕 貴	新規採用
28. 4. 1	所 長	藤 井 幸 雄	廃棄物対策課から
	次 長	高 岡 茂	会計課から
	指 導 研 究 員	中 山 義 博	再任用
	指 導 研 究 員	北 村 栄 治	主任研究員から
	指 導 研 究 員	荒 堀 康 史	主任研究員から
	主 任 主 事	高 津 愛	環境政策課から

(4) 職員名簿 (平成 28 年 4 月 1 日現在)

係 名	職 名	氏 名	係 名	職 名	氏 名
	所 長 次 長	藤 井 幸 雄 高 岡 茂			
大 気 係	統括主任研究員	中 西 誠	水 質 係	統括主任研究員	佐 羽 俊 也
	総括研究員	浅 野 勝 佳		指 導 研 究 員	平 井 佐 紀 子
	指 導 研 究 員	中 山 義 博		指 導 研 究 員	北 村 栄 治
	主 任 主 事	山 本 真 緒		指 導 研 究 員	荒 堀 康 史
	主 任 主 事	高 津 愛		主 任 主 事	川 辺 千 明
	主 事	阪 井 裕 貴		主 任 主 事	長 尾 舞



### 3. 施 設（試験研究施設のみ）

(1) 土 地（平成 28 年 4 月 1 日現在）

地 名	地 目	面 積	現在の状況	所 有 者
桜井市粟殿 1000 番地	宅 地	8,741.86m <sup>2</sup>	宅 地	奈 良 県

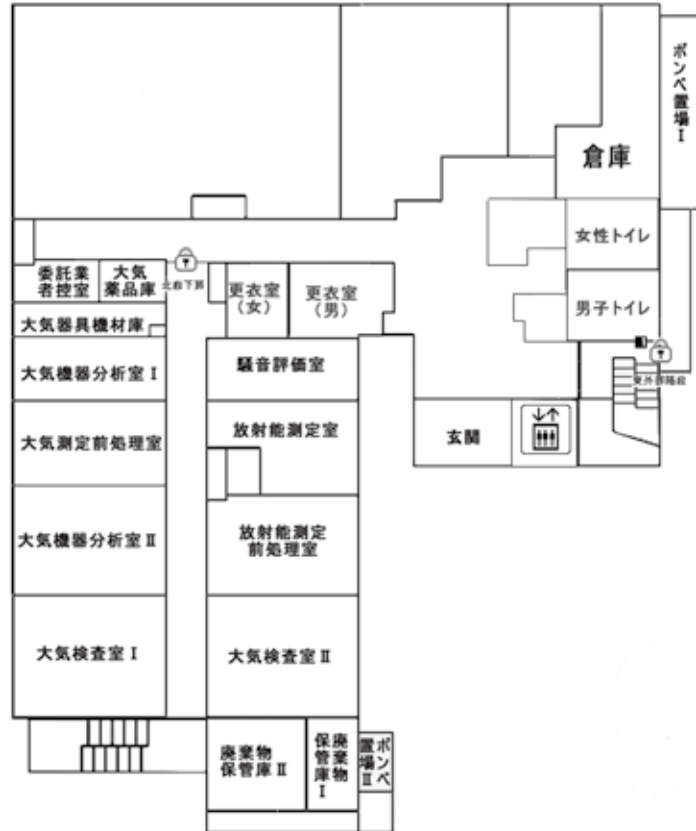
(2) 建 物（平成 28 年 4 月 1 日現在）

施 設	面 積	使用開始年月日	建物経過年数	所 有 者
本館鉄筋コンクリート 4 階	3,264.17m <sup>2</sup>	平成 25 年 4 月 1 日	3 年	奈 良 県
（ 本 館 1 階 ）	(860.13)			
（ 本 館 2 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 3 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 4 階 ）	(786.77)			
（ 本 館 P1 階 ）	(43.73)			
倉 庫	7.00	平成 25 年 4 月 1 日	3 年	

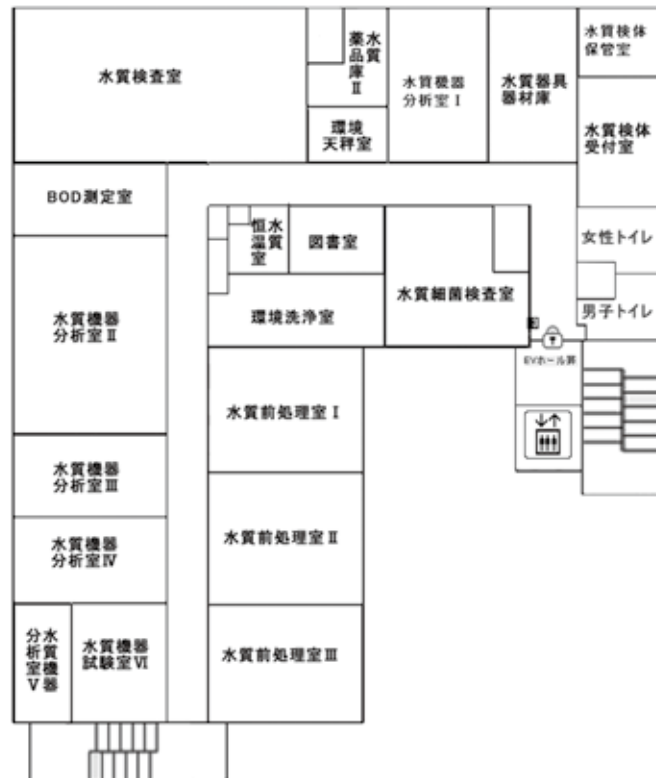
※大気係は 1 階西棟，水質係は 2 階全棟にて試験研究を実施。

(3) 奈良県景観・環境総合センター試験研究施設 配置図

(1階)



(2階)



#### 4. 新規購入備品 (単価 20 万円以上)

品 名	規 格	購入年月日
放射能測定試料用土壌採土器	大起理化工業株式会社製 D I K - 1 1 0 C	H27.8.24
放射能測定試料採取用大型水盤	宮本理研工業株式会社製 直径 800mm, 高さ 300mm	H27.10.29
ゲルマニウム半導体核種分析装置冷却装置	セイコー・イージーアンドジー株式会社製 M O B I U S R e c y c l e r	H27.11.27

#### 5. 予算及び決算 (平成 27 年度)

##### 検査手数料 (証紙収納額)

(単位 円)

種 別	内 訳	予 算 額	証紙収納額
景観・環境総合センター手数料	大気試験	215,000	0
	水質試験	3,441,000	3,250,180
合 計		3,656,000	3,250,180

##### 歳 出

(単位 円)

款・項・目	予 算 額	支 出 額	残 額
款) 医療政策費	287,400	266,015	21,385
(項) 保健予防費	287,400	266,015	21,385
(目) 保健研究センター費	287,400	266,015	21,385
(款) 暮らし創造費	19,586,420	19,237,899	348,521
(項) 環境管理費	19,586,420	19,237,899	348,521
(目) 環境保全対策費	16,122,000	15,840,411	281,589
(目) 廃棄物対策費	3,464,420	3,397,488	66,932
合 計	19,873,820	19,503,914	369,906

※景観・環境総合センター大気係及び水質係執行分のみ計上 (人件費を含まず)

## 6. 企画情報関連

### (1) 職員の出席した学会、研究会、講習会、研修会等

#### i) 大気係

年・月・日	内 容	開 催 地
H 27. 4.13 ~ 24	特定機器分析研修 (ICP-MS)	所沢市
6.18	第1回全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究 (越境 / 広域大気汚染) 会議	桜井市
7. 3	水質・環境試料分析のための質量分析計セミナー	大阪市
7. 9 ~ 10	第2回音環境セミナー	大阪市
8. 4	環境測定分析統一精度管理調査結果説明会	大阪市
8. 5	環境測定分析統一精度管理東海・近畿・北陸支部ブロック会議	各務原市
8.25	石綿 (アスベスト) に関する講習会	王寺町・斑鳩町
8.31 ~ 9. 1	第II型共同研究「PM <sub>2.5</sub> 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会合	東京都
9. 1 ~ 9. 9	ゲルマニウム半導体検出器による測定法 (第1回) 研修	千葉市
9. 4	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部総会	京都市
9.15 ~ 9.17	第56回大気環境学会年会	東京都
10. 8 ~ 9	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部共同調査研究 (越境 / 広域大気汚染) 情報交換会	岐阜市
10.28 ~ 29		
11.27	全国環境研協議会第2回理事会	大阪市
12. 1 ~ 2	第42回環境保全・公害防止研究発表会	東京都
12.21 ~ 22	第II型共同研究「PM <sub>2.5</sub> 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コアメンバー会合	神戸市
H 28. 1.14 ~ 15	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会	大津市
1.15	低周波音測定評価測定方法講習会 (中級編)	京都市
1.18 ~ 19	化学物質環境実態調査環境科学セミナー	東京都
1.18 ~ 20	石綿位相差顕微鏡法研修 (第2回)	所沢市
1.29	全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害部会	堺市
2. 1	全国環境研協議会総会	東京都
2. 2	地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	東京都
2. 9	大気環境対策セミナー	神戸市
2.18	地方環境研究所と国立環境研究所の協力に関する検討会	つくば市
2.18 ~ 19	第31回全国環境研究所交流シンポジウム	つくば市
2.26	周波数分析セミナー	大阪市
3. 9	放射線監視結果収集調査検討会	東京都
3.18	日本エアロゾル学会 PM <sub>2.5</sub> の化学特性に関する研究会	名古屋市

ii) 水質係

年・月・日	内 容	開 催 地
H 27. 4.17	水質分析セミナー 2015	大阪市
6.19	環境月間記念シンポジウム「技術と地域社会が織りなす環境将来像」	大阪市
6.25	瀬戸内海水環境研会議幹事会	広島市
7. 3	水質・環境試料分析のための質量分析セミナー	大阪市
7.22～24	I型共同研究「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」第1回研究打合せ	つくば市
7.22	「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」成果発表会	大阪市
8. 4	平成26年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会	大阪市
8. 5	平成27年度環境測定分析統一精度管理東海・近畿・北陸支部ブロック会議	各務原市
9. 3	第39回瀬戸内海水環境研会議	奈良市
9. 4	瀬戸内海研究フォーラム in 奈良	奈良市
10.15～16	II型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」研究推進会議	福岡市
10.19～30	平成27年度環境汚染有機化学物質（POPs等）分析研修	所沢市
11. 4	シンポジウム「琵琶湖・淀川の水質の現状と課題」	大阪市
11.20	廃棄物資源循環学会関西支部主催技術セミナー・施設見学会「廃棄物の不法投棄と不適正埋立地に対する原状回復の取り組み」	大阪市
12. 1～2	第42回環境保全・公害防止研究発表会	東京都
H 28. 1.20	平成27年度奈良県環境審議会水質部会	奈良市
1.29	平成27年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部有害化学物質部会	堺市
2. 1	第44回全国環境研協議会総会	東京都
2.18～19	I型共同研究「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」第2回研究打合せ	太宰府市
2.22	WET法を用いた水環境調査のケーススタディ	つくば市
3. 2	平成27年度緊急時環境調査機関ネットワーク準備会合	大阪市
3. 7	第58回日本環境化学会講演会「生物応答を利用した新しい排水管理の現状について」	東京都
3. 9	平成27年度公益財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構水質保全研究助成成果発表会	大阪市
3.16～18	第50回日本水環境学会年会	徳島市
3.18	平成27年度全国環境研協議会日本水環境学会年会併設研究集会	徳島市

(2) 施設見学

年・月・日	見 学 者	人 数
H 27.10.27	静岡県環境衛生科学研究所（3名）、静岡県環境政策課（2名）	5名
11.11	大分県衛生環境研究センター	2名
H 28. 1. 6	京都府保健環境研究所	5名

(3) 当センター職員を講師とする講演会、技術・研修指導

年・月・日	内 容	対 象 者	担 当
H27.10.6～9	平成27年度奈良県立医科大学健康政策医学実習	奈良県立医科大学医学部4年生 4名	水質係

(4) 国立環境研究所・地方環境研究所との共同研究

i) 独立行政法人国立環境研究所と地方環境研究所等との第Ⅰ型共同研究

「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」水質係 荒堀康史

ii) 独立行政法人国立環境研究所と地方環境研究所等との第Ⅱ型共同研究

「PM<sub>2.5</sub>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」

大気係 浅野勝佳 菊谷有希 山本真緒

「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」水質係 荒堀康史

(5) 保健研究センター研究発表会

i) 平成27年6月26日

「LC/MS/MSを用いたバイオマス燃焼由来物質レボグルコサン類の測定法検討について」

大気係 浅野勝佳

「溶離液ジェネレーターを用いたイオンクロマトグラフによるグリホサートとグリホシネートの分析について」水質係 平井佐紀子

ii) 平成28年2月26日

「奈良県におけるシミュレーションによるPM<sub>2.5</sub>濃度解析」大気係 菊谷有希

(6) 外部評価制度

i) 外部評価制度の導入

調査研究業務に客観的かつ公正な評価を加え、調査研究の充実とその成果の普及を図ることを目的に、平成19年度から保健環境研究センターとして外部評価制度を導入している。

平成25年度からは、保健環境研究センター大気環境担当・水環境担当が、景観・環境総合センター大気係・水質係へと組織変更され、保健環境研究センターは保健研究センターと名称変更されたが、外部評価制度は両者合同で行っている。

外部評価委員（平成27年4月1日現在）

	氏 名	所 属
委員長	安 田 恵 子	奈良女子大学
副委員長	藤 井 智 康	奈良教育大学
委 員	多 賀 淳	近畿大学
委 員	矢 野 寿 一	奈良県立医科大学
委 員	須 崎 康 恵	奈良県立医科大学

ii) 平成 27 年度評価対象となった調査研究（当センター分のみ抜粋）

担 当	主任研究者	課 題 名	共同研究者
大気係	浅野 勝佳	バイオマス燃焼由来物質レボグルコサン類の測定法検討と、微小粒子状物質構成成分とレボグルコサンの関連性に関する研究	山本 真緒 菊谷 有希
水質係	北村 栄治	大和川水系における大腸菌群数及び大腸菌数に関する調査	平井 佐紀子 荒堀 康史 川辺 千明 長尾 舞

iii) 外部委員による総合評価

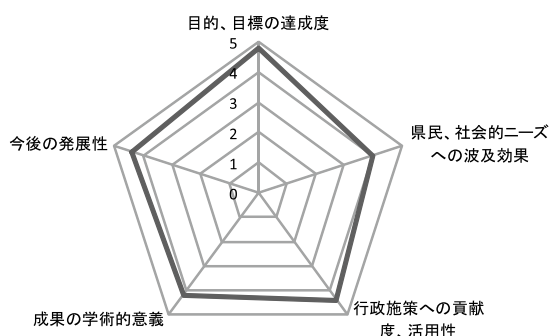
平成 27 年度の調査研究について、全体を通じ次のように評価された。

- ・業務で忙しい中、日々努力し研究を積み上げてきた結果である。
- ・学会発表、論文投稿等をしていることがよくわかった。
- ・今後も研究を発展させていただければと思う。

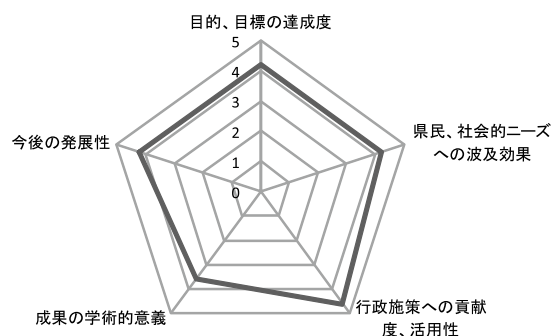
iv) 外部委員による個別評価

外部委員による評価は、①目的・目標の達成度、②県民・社会的ニーズへの波及効果、③行政施策への貢献度、活用性、④成果の学術的意義、⑤今後の発展性の観点から行われる。

それぞれについて、5段階評価で行い各委員の平均で表した。



バイオマス燃焼由来物質レボグルコサン類の測定法検討と、微小粒子状物質構成成分とレボグルコサンの関連性に関する研究



大和川水系における大腸菌群数及び大腸菌数に関する調査





## 第2章 試験・検査概況

# 大 気 係

大気係の業務は、大気中の特定粉じん、二酸化窒素、降下ばいじんの調査、有害大気汚染物質のモニタリング調査、微小粒子状物質成分分析調査、酸性雨調査、放射能の測定（原子力規制委員会委託）、騒音の環境調査等である。

平成 27 年度に実施した業務内容の概要は以下のとおりである。

## 1. 大気環境

大気汚染物質による大気環境の状況を把握するために以下の調査を実施した。平成 27 年度に実施した大気汚染関係の検体数及び項目数を表 1、表 2 に示した。

### 1) 特定粉じん（アスベスト）の調査

#### (1) 環境調査

大気中の特定粉じんの環境測定を、住宅地域（天理市）、商業地域（大和高田市）、工業地域（大和郡山市）、旧アスベスト製品取扱工場周辺（王寺町、斑鳩町）の計 5 箇所での調査を季節毎に年 4 回行った（60 検体）。

#### (2) 発生源調査

解体作業等の現場 7 カ所で調査を行った。（67 検体）。

### 2) 大気汚染状況（簡易法による二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）等）の調査

大気汚染の常時監視を補完するための調査で、トリエタノールアミン円筒ろ紙法（TEA 法）による NO<sub>2</sub> 等の測定を、一般環境 2 地点と沿道 1 地点の 3 地点について毎月行った（36 検体）。

### 3) 大気汚染状況（降下ばいじん量）の調査

桜井市において、簡易デポジットゲージ法により、降下ばいじん量の測定を毎月行った（12 検体）。

### 4) 有害大気汚染物質調査

#### (1) 優先取組物質【VOC】の測定

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン等の 11 物質を、一般環境（天理市）、沿道（橿原市）、発生源周辺（大和郡山市）の 3 地点でキャニスター採取、GC/MS 法で毎月測定した（84 検体）。

また、酸化エチレンを一般環境（天理市）、沿道（橿原市）の 2 地点で捕集管採取、GC/MS 法で毎月測定した（84 検体）。

#### (2) 優先取組物質【アルデヒド類】の測定

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの 2 物質を一般環境（天理市）、沿道（橿原市）の 2 地点で捕集管採取、HPLC 法で毎月測定した（84 検体）。

表 1 平成 27 年度 大気汚染測定一覧表（検体数）

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計		
行政測定	特定粉じん	アスベスト	16	0	15	19	13	4	21	0	0	29	0	10	127	
	簡易法監視	NO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36	
	降下ばいじん	ばいじん量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
	有害大気汚染物質		VOC (11)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
			酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
			アルデヒド (2)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
			水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
			金属 (5)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
			ベンゾ (a) ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	要監視項目	VOC (3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
	微小粒子状物質		イオン (9)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
			無機元素成分 (23)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
			炭素成分 (8)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
			多環芳香族炭化水素 (5)	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
			質量濃度	0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168
	酸性雨	イオン等 (11)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12	
		小 計	63	257	62	66	270	51	68	257	47	76	257	57	1,531	
依頼測定	簡易法監視	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	浮遊粒子成分	SPM 等 (10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小 計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	自主検査	22	22	22	40	22	22	24	22	22	22	44	22	306		
	合 計	85	279	84	106	292	73	92	279	69	98	301	79	1,837		

※有害大気汚染物質及び微小粒子状物質については、トラベラーズブランクを含む。

表2 平成27年度 大気汚染測定一覧表(項目数)

業務区分	測定内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計	
行政測定	特定粉じん	アスベスト	16	0	15	19	13	4	21	0	0	29	0	40	127
	簡易法監視	NO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36
	降下ばいじん	ばいじん量	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
	有害大気汚染物質	VOC(11)	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	924
		酸化エチレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		アルデヒド(2)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	168
		水銀	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
		金属(5)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	420
		ベンゾ(a)ピレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	72
	要監視項目	VOC(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	36
	微小粒子状物質	イオン(9)	0	378	0	0	378	0	0	378	0	0	378	0	1,512
		無機元素成分(23)	0	966	0	0	966	0	0	966	0	0	966	0	3,864
		炭素成分(8)	0	336	0	0	336	0	0	336	0	0	336	0	1,344
		多環芳香族炭化水素(5)	0	210	0	0	210	0	0	210	0	0	210	0	840
質量濃度		0	42	0	0	42	0	0	42	0	0	42	0	168	
酸性雨	イオン等(11)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	132	
小 計		180	2390	179	183	2403	168	185	2390	164	193	2390	174	9,823	
依頼測定	簡易法監視	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	浮遊粒子成分	SPM等(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小 計		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
自主検査		266	266	266	428	266	266	266	266	266	266	468	266	3,576	
合 計		446	2656	445	611	2669	434	471	2656	430	459	2858	440	13,399	

VOC(11): アクリロニトリル, 塩化ビニルモノマー, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,3-ブタジエン, ベンゼン, トルエン, アルデヒド(2): ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド  
 金属(5): ニッケル化合物, ヒ素及びその化合物, ベリリウム及びその化合物, マンガン及びその化合物, クロム及びその化合物  
 VOC(3): キシレン, 四塩化炭素, 1,1-1 トリクロロエタン  
 イオン(9): SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>  
 無機元素成分(23): Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, Th, Pb  
 炭素成分(8): 有機炭素(OC1, OC2, OC3, OC4) 元素炭素(EC1, EC2, EC3) 炭素補正值(OCpyro)  
 多環芳香族炭化水素(5): ベンゾ(k)フルオランテン, ベンゾ(a)ピレン, ベンゾ(ghi)ピレリン, インデン(1,2,3-cd)ピレン, コロネン  
 イオン等(11): 降水量, pH, EC, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>  
 SPM等(10): SPM, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ベンゾ(a)ピレン

(3) 優先取組物質【水銀】の測定

一般環境(天理市), 沿道(橿原市), 発生源周辺(大和郡山市)の3地点で捕集管捕集法(アマルガム捕集管), ダブルアマルガム方式水銀測定装置で毎月測定した(84検体).

(4) 優先取組物質【金属5物質】の測定

一般環境(天理市), 沿道(橿原市), 発生源周辺(大和郡山市)の3地点でハイボリウムエアースンプラー採取, マイクロウェーブ加圧容器法で前処理の後, ICP/MS法により, 毎月測定した(84検体).

(5) 優先取組物質【ベンゾ(a)ピレン】の測定

一般環境(天理市), 沿道(橿原市)の2地点でハイボリウムエアースンプラー採取, 超音波抽出, HPLC法で毎月測定した(72検体).

5) 要監視項目の測定

一般環境(天理市)1地点でキシレン類, 及びオゾン層破壊物質(四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン)計3項目をキャニスター採取, GC/MS法で毎月測定した(12検体).

6) 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の成分分析調査

一般環境(天理市), 沿道(橿原市)2地点で成分分析調査を実施した. 調査日は平成27年5月, 8月, 11月, 28年2月の4季各14日間であった.

(1) イオン成分の測定

イオン成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)合計9項目を測定した(168検体).

(2) 無機元素成分の測定

無機元素成分(Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, Th, Pb)合計23成分を測定した(168検体).

(3) 炭素成分の測定

炭素成分(有機炭素OC1, OC2, OC3, OC4 元素炭素EC1, EC2, EC3 炭素補正值OCpyro)合計8成分を測定した(168検体).

(4) 多環芳香族炭化水素成分の測定

多環芳香族炭化水素成分(ベンゾ(k)フルオランテン, ベンゾ(a)ピレン, ベンゾ(ghi)ピレリン, インデン(1,2,3-cd)ピレン, コロネン)合計5成分を測定した(168検体).

(5) 質量濃度の測定

質量濃度を測定した(168検体).

7) 酸性雨調査

桜井市において降雨時自動開放型採取装置で採取した雨水について, 降水量, pH, 導電率, イオン成分濃度の測定を毎月行った(12検体).

## 8) 精度管理調査

- (1) 全国環境研協議会を通じて実施された酸性雨の精度管理調査に参加し、模擬降水（4種類）の測定を行った。
- (2) 国の実施した放射能分析確認調査に参加し、分析比較試料7検体の分析を行った。

## 2. 放射能

原子力規制委員会委託環境放射能水準調査事業として、降水、大気浮遊じん、降下物、蛇口水の放射性核種の分析及び空間放射線量率の測定については年間を通じて行った。また、茶葉等の食品試料については6検体の測定を行った。検体数および項目数については、表3、表4に示した（549検体）。

## 3. 騒音・振動

### (1) 自動車騒音測定

道路沿道の自動車騒音について、3地点において24時間の騒音測定を行った。

### (2) 発生源周辺調査

事業場周辺の騒音・振動について、騒音、振動の測定はなかった。

### (3) 関係機関への騒音計、振動レベル計の貸出

市町村等関係機関に騒音計、振動レベル計等の貸出を行った（23件）。

## 4. 調査研究等

### 1) 調査研究

「PM<sub>2.5</sub>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」Ⅱ型共同研究

「バイオマス燃焼由来物質レボグルコサン類の測定法検討と、微小粒子状物質構成成分とレボグルコサンの関連性に関する研究」調査研究（外部評価）

### 2) 事業に係る技術等検討

事業に係る技術等検討として平成27年度は以下の課題について検討を行った。

- (1) 環境放射能モニタリングデータ等各都道府県の実況と奈良県データの比較検討 [中山義博]
- (2) 微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）中の無機元素分析における定量性の検討 [山本真緒]
- (3) 微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）中ジカルボン酸類に関する基礎的研究 [菊谷有希]

表3 平成27年度 大気環境担当 放射能測定一覧表（検体数）

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	43	39	47	50	43	45	35	41	44	54	37	39	517
	食品放射能	0	0	3	1	2	0	2	0	2	1	0	1	12
	精度管理（その他）	1	0	0	1	7	0	1	7	0	1	1	1	20
	小計	44	39	50	52	52	45	38	48	46	56	38	41	549
自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合計	44	39	50	52	52	45	38	48	46	56	38	41	549	

表4 平成27年度 大気環境担当 放射能測定一覧表（項目数）

業務区分	測定区分	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
行政測定	環境放射能	45	41	51	56	45	49	37	43	48	90	39	44	588
	食品放射能	0	0	9	3	6	0	6	0	6	3	0	3	36
	精度管理（その他）	64	0	0	64	448	0	64	448	0	64	64	0	1,216
	小計	109	41	60	123	499	49	107	491	54	157	103	47	1,840
自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合計	109	41	60	123	499	49	107	491	54	157	103	47	1,840	

# 水 質 係

水質係では、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の水質常時監視、排水基準監視、地下水の水質常時監視に関する水質検査、廃棄物処理法に基づく一般廃棄物・産業廃棄物施設関係の水質検査、県行政機関依頼の緊急的な水質検査、及び景観・環境総合センター手数料条例に基づく各種の水質検査等を実施した。平成27年度に実施した業務の概要は次のとおりであり、実施した検査の検体数及び項目数を表1及び表2に示した。

## 1. 行政検査

### 1) 河川水等の検査

#### (1) 公共用水域の水質監視

公共用水域の水質汚濁状況を常時監視するために、「平成27年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいて大和川、紀の川、淀川の50地点の水質検査を実施した。検査項目は、一般項目として透視度等3項目、生活環境項目としてBOD等10項目、健康項

表1 平成27年度 水環境担当検査一覧表（検体数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	38	34	33	38	35	39	38	33	30	42	29	40	429
		行政河川	7	67	6	8	6	19	10	5	5	14	7	1	155
		小計	45	101	39	46	41	58	48	38	35	56	36	41	584
	依頼検査	依頼河川	0	8	15	11	4	4	21	5	5	2	29	5	109
	自主検査	調査	14	13	10	22	24	10	15	14	11	15	4	1	153
	小計	59	122	64	79	69	72	84	57	51	73	69	47	846	
排水水等	行政検査	立入	20	13	13	19	18	16	17	19	13	16	9	0	173
		行政放流水	3	7	6	2	0	6	5	6	12	2	10	6	65
		小計	23	20	19	21	18	22	22	25	25	18	19	6	238
	依頼検査	放流水	1	12	1	6	0	8	3	12	1	6	1	5	56
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	24	32	20	27	18	30	25	37	26	24	20	11	294	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	9	10	9	5	7	3	2	0	0	0	45
		行政地下水	4	9	7	6	12	1	15	10	20	0	19	10	113
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	4	9	16	16	21	6	22	13	22	0	19	10	158	
底質等	行政検査	0	15	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	18	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	4	
	小計	0	15	0	0	1	0	0	1	0	4	1	0	22	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	11	
	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	11	
合計			87	178	100	122	109	119	131	108	99	101	109	68	1,331

表2 平成27年度 水環境担当検査一覧表（項目数）

区分		月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
河川水等	行政検査	公共用水域	459	934	579	564	774	814	562	388	358	554	334	398	6,718
		行政河川	55	359	44	113	18	123	56	47	20	110	58	3	1,006
		小計	514	1,293	623	677	792	937	618	435	378	664	392	401	7,724
	依頼検査	依頼河川	0	104	103	76	48	42	150	70	56	24	177	30	880
	自主検査	調査	64	52	77	132	116	162	69	66	54	69	16	4	881
	小計	578	1,449	803	885	956	1,141	837	571	488	757	588	435	9,485	
排水水等	行政検査	立入	118	79	73	120	107	95	105	115	78	99	43	0	1,032
		行政放流水	32	124	110	32	0	34	44	26	258	21	178	162	1,021
		小計	150	203	183	152	107	129	149	141	336	120	221	162	2,053
	依頼検査	放流水	6	84	5	41	0	70	20	88	5	41	7	35	402
	自主検査	調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	156	287	188	193	107	199	169	229	341	161	228	197	2,455	
地下水	行政検査	定期調査	0	0	359	412	409	159	371	9	6	0	0	0	1,725
		行政地下水	32	72	32	48	96	5	112	80	26	0	333	270	1,106
		再調査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	小計	32	72	391	460	505	164	483	89	32	0	333	270	2,831	
底質等	行政検査	0	256	0	0	13	0	0	13	0	0	13	0	295	
	自主検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	20	
	小計	0	256	0	0	13	0	0	13	0	20	13	0	315	
ゴルフ場排水	行政検査	0	0	0	0	0	385	0	0	0	0	0	0	385	
	依頼検査	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	小計	0	0	0	0	0	385	0	0	0	0	0	0	385	
合計			766	2,064	1,382	1,538	1,581	1,889	1,489	902	861	938	1,159	902	15,471

目としてカドミウム等 27 項目，特殊項目としてクロム等 6 項目，その他項目として塩化物イオン等 10 項目，要監視項目としてクロロホルム等 26 項目の計 82 項目であった（408 検体，6,655 項目）。「大和川水質調査強化事業」に基づいて大和川の 5 地点の水質検査を実施した。検査項目は，ATU-BOD 等 3 項目であった（21 検体，63 項目）。なお，水系別の検体数及び項目数を表 3 に示した。

(2) 行政河川水等の検査

上記の公共用水域の水質監視を除く河川水等の水質検査を，以下のとおり実施した（155 検体，1,006 項目）。

① 産業廃棄物関係水質検査

産業廃棄物埋立処分施設等の周辺河川水について水質検査を実施した（75 検体，667 項目）。

② その他の水質検査

魚のへい死，事故等による緊急時の検査及び苦情処理等に関わる検査，その他行政が必要とする検査を実施した（80 検体，339 項目）。

2) 排水水等の検査

(1) 工場・事業場等立入調査

水質汚濁防止法，県生活環境保全条例等により排水基準が適用される工場・事業場，有害物質を排出するおそれのある工場・事業場及び排出量 50m<sup>3</sup>/日未満の小規模事業場の排水等について水質検査を実施した（173 検体，1,032 項目）。

(2) 行政排水水等の検査

行政依頼による産業廃棄物埋立処分施設等からの排水について水質検査を実施した（65 検体，1,021 項目）。

3) 地下水の検査

地下水の水質状況を常時監視するために，「平成 27 年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく 45 地点の定期水質検査を実施した。検査項目は，健康項目としてカドミウム等 27 項目，要監視項目及びその他項目として 23 項目であった（45 検体，1,725 項目）。

また，全国的に地下水汚染が問題になっている中で，本県における基準超過の地下水について，発生源とその周辺の地下水の追跡調査や，行政上必要な水質検査を実施した（113 検体，1,106 項目）。

4) 底質等の検査

固体状の検体についての成分等の検査を，以下のとおり実施した（18 検体，295 項目）。

(1) 河川底質の検査

大和川水系，淀川水系の底質について検査を実施した（18 検体，295 項目）。

(2) 化学物質環境汚染実態調査

環境省委託により大和川本川の 1 地点について，底質 3 検体の試料採取等を実施した。

5) ゴルフ場排水の検査

ゴルフ場排水中の農薬検査を実施した（11 検体，385 項目）。

2. 依頼検査

景観・環境総合センター手数料条例に基づき，手数料を徴収して以下の検査を実施した。

1) 河川水等の検査

市町村等からの依頼により水質検査を実施した（109 検体，880 項目）。

2) 排水水等の検査

一般廃棄物処理関連施設等からの依頼により排水の水質検査を実施した（56 検体，402 項目）。

3. 調査等

1) 調査研究

(1) 国立環境研究所との I 型共同研究

「アオコが生産するシアノトキシンのモニタリングに関する予備検討」

アオコが生産するシアノトキシン類の測定方法を検討した。対象としたシアノトキシン類は，ミクロシスチン類，

表 3 平成 27 年度 水系別水質検査検体数および項目数

区分	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
		検体数	項目数	検体数	項目数	検体数	項目数	検体数	項目数	検体数	項目数	検体数	項目数	
大和川	検体数	35	17	19	35	18	16	35	16	16	39	24	16	286
	項目数	423	548	414	527	224	442	525	197	193	520	231	177	4,421
紀の川	検体数	3	4	14	3	4	14	3	4	14	3	4	15	85
	項目数	36	167	165	37	150	165	37	169	165	34	98	176	1,399
淀川	検体数	0	13	0	0	13	9	0	13	0	0	1	9	58
	項目数	0	219	0	0	400	207	0	22	0	0	5	45	898
新宮川	検体数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	項目数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	検体数	38	34	33	38	35	39	38	33	30	42	29	40	429
	項目数	459	934	579	564	774	814	562	388	358	554	334	398	6,718

アナトキシン，ゴニオトキシン類で，LC/MS/MSによる個別定量法について検討した。

(2) 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物質の排出源及び動態の解明」

大和川流域の河川水について，有機フッ素化合物および臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の詳細調査を行った。結果については研究推進会議で報告した。HBCDについては環境保全・公害防止研究発表会でも報告し，本年報に掲載した。

(3) 大和川水系における大腸菌群数及び大腸菌数に関する調査

現在，環境省では河川の大腸菌群の測定法について見直しが行われつつあり，大腸菌群から大腸菌の測定に移行することが検討されている。

大和川水系の水質改善のため糞便汚染の実態を把握する目的で，大腸菌群及びその他の指標菌を測定した。

結果については，平成27年度奈良県保健研究センター及び景観・環境総合センター調査研究外部委員会で報告し，本年報に掲載した。

**2) 事業に係る技術等検討**

事業に係る技術等検討として以下の課題について検討を行った。

(1) イオンクロマトグラフによるアミン類の分析について [平井佐紀子]

(2) ネオニコチノイド系農薬分析方法の検討 [荒堀康史]

(3) 微細藻類が生産する有毒物質シアノトキシン類の簡易分析法の検討 [荒堀康史]

(4) 全シアン分析におけるシアン化水素の生成と前処理法の検討 [川辺千明]

(5) 河川水中のアルミニウム，銀，銅，バナジウムの実態調査 [長尾舞]

結果については，本年報に掲載した。

**3) 精度管理**

平成27年度環境測定分析統一精度管理に参加し，底質試料について，フタル酸-n-ジブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの測定を実施した(1検体，2項目)。

## 第3章 調査研究・報告

### 第1節 研究報告



## LC/MS/MSを用いたPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> Using LC/MS/MS and Monitoring The Results in Nara Prefecture

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

PM<sub>2.5</sub> 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/m<sup>3</sup>であり、十分にPM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>) の成分分析が進む中、成分分析の結果を用いてPM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sup>1)</sup>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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 成分分析マニュアル<sup>2)</sup>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<sub>2.5</sub> 試料のサンプリング方法は、PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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。

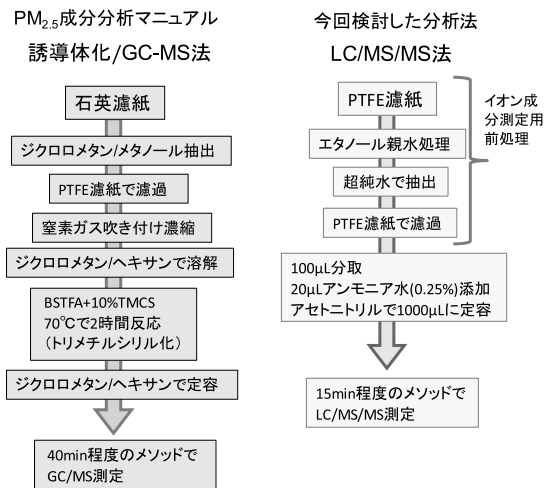


図1 レボグルコサンの分析フロー

## 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  $\mu$ 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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 $\mu$ g/L を 6 試行測定し、その 10  $\sigma$  を採用した。(ただし、各標準溶液 10 $\mu$ 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/m<sup>3</sup> 相当、48ng/m<sup>3</sup> 相当と 24ng/m<sup>3</sup> 相当の 3 種類であった。また、実サンプルには平均 65ng/m<sup>3</sup> のレボグルコサン、平均 5 ng/m<sup>3</sup> のガラクトサン及び平均 7ng/m<sup>3</sup> のマンノサンが含まれていた。

### 3) レボグルコサン <sup>13</sup>C 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 <sup>13</sup>C 同位体の変動試験を行った。レボグルコサン <sup>13</sup>C 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 <sup>13</sup>C で 50 $\mu$ g/L とした。添加試料は、混合標準溶液 0.5 $\mu$ g/L、1  $\mu$ g/L、2  $\mu$ g/L、5  $\mu$ g/L、10 $\mu$ 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 ( $\sigma$ ) 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) に行行った。

### 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 AM 9 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 成分分析の項目は、PM<sub>2.5</sub> 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) <sup>3) 4)</sup> 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 $\mu$ g/L ~ 100  $\mu$ g/L の範囲で、 $R^2 \geq 0.999$  と良い直線性が得られた。また、マンノサンは  $R^2 \geq 0.997$ 、ガラクトサンは  $R^2 \geq 0.998$  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

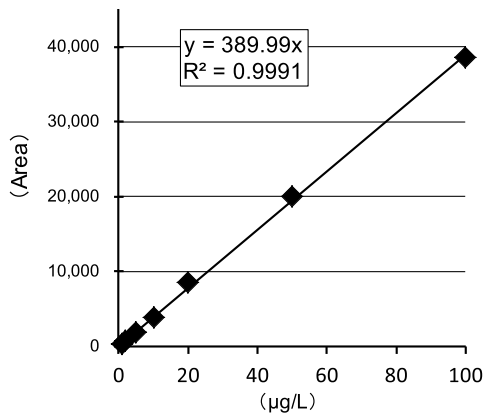


図2 レボグルコサンの検量線

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 <sup>2</sup> 値 (1~100ppb)	0.999	0.998	0.997
IQL (µg/L)	0.82	1.1	0.70
MQL (ng/m <sup>3</sup> )	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。

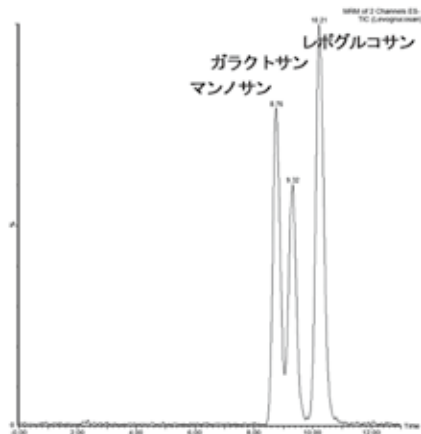


図3 レボグルコサン類のクロマトグラフ

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/m<sup>3</sup>、マンノサンが 5.4 ng/m<sup>3</sup>、ガラクトサンが 3.2 ng/m<sup>3</sup> に相当した。文献等<sup>5)</sup>で報告されている GC-MS を用いた PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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 <sup>3</sup> 添加)	102%	87%	104%
回収率 (48ng/m <sup>3</sup> 添加)	98%	98%	99%
回収率 (24ng/m <sup>3</sup> 添加)	83%	101%	89%

24ng/m<sup>3</sup> (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<sub>2.5</sub> 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 <sup>13</sup>C 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( $\sigma$ )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 $3\sigma$ (2,202)が約23%であった。このことから、同位体補正を用いず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<sup>13</sup>C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

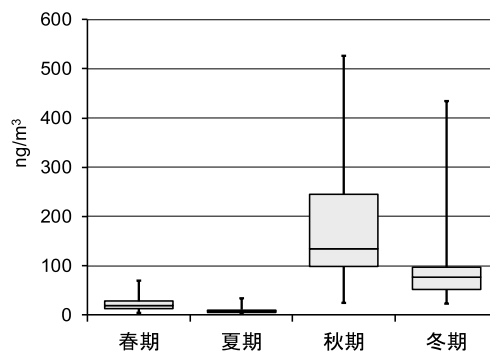


図4 季節毎のレボグルコサン検出状況の箱ひげ

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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>質量濃度の関係をそれぞれ図5と図6に示した。

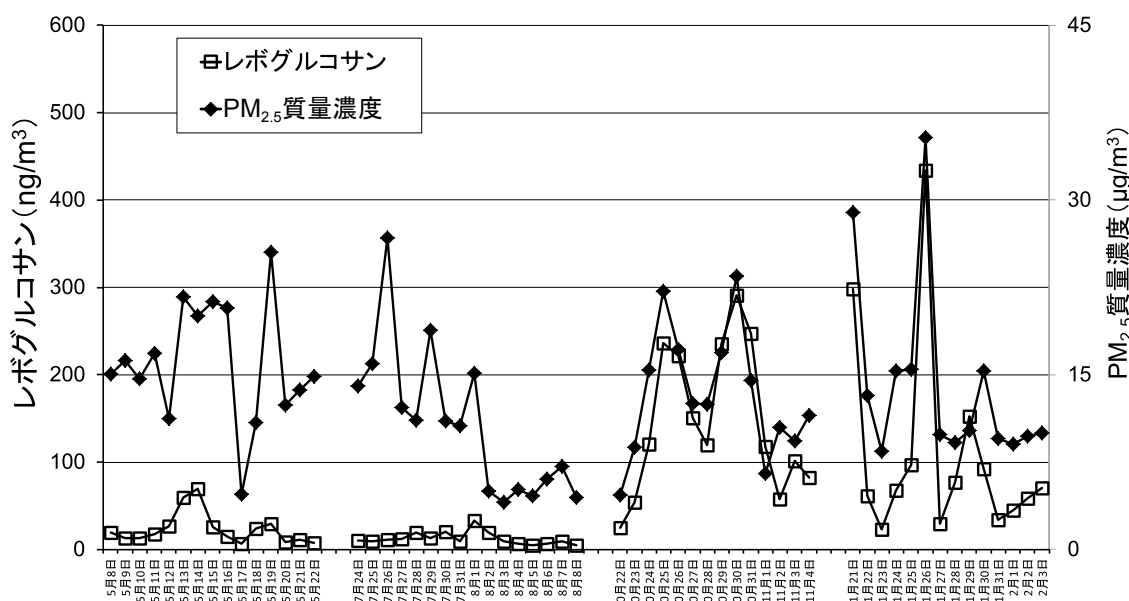


図5 平成26年度 レボグルコサンとPM<sub>2.5</sub>質量濃度

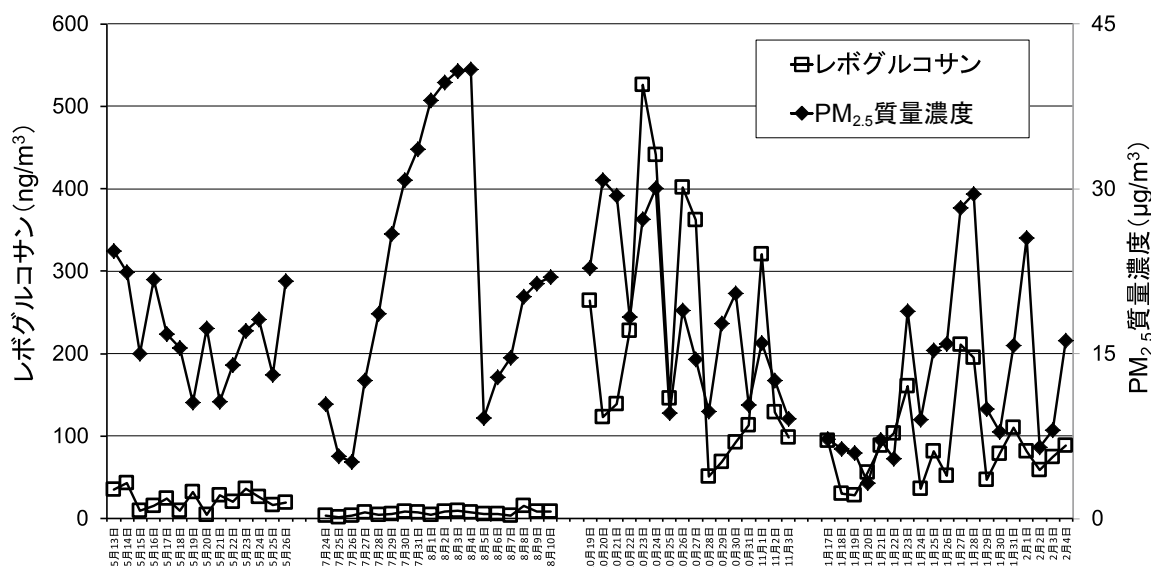


図6 平成27年度レボグルコサンとPM<sub>2.5</sub>質量濃度

図5から、平成26年度のレボグルコサンとPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>質量濃度とほぼ同じ動きを見せた。(レボグルコサンとPM<sub>2.5</sub>質量濃度の相関はR<sup>2</sup>値で0.75であった。)また、冬期もPM<sub>2.5</sub>質量濃度との連動性は高かった。(冬期の相関は、R<sup>2</sup>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<sub>2.5</sub>質量濃度と同じ挙動を示すとPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>6)7)</sup>されている。ただし、秋期に関しては、PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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R<sup>2</sup>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R<sup>2</sup>値で0.35であり、レボグルコサンとOCの相関はR<sup>2</sup>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。

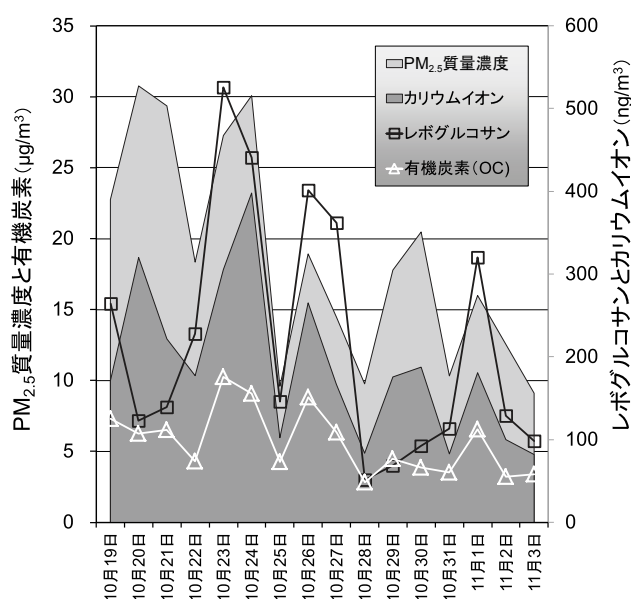


図7 レボグルコサンとその他のバイオマス燃焼由来物質の関係(平成27年秋期)

平成27年の秋期は、PM<sub>2.5</sub> 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。

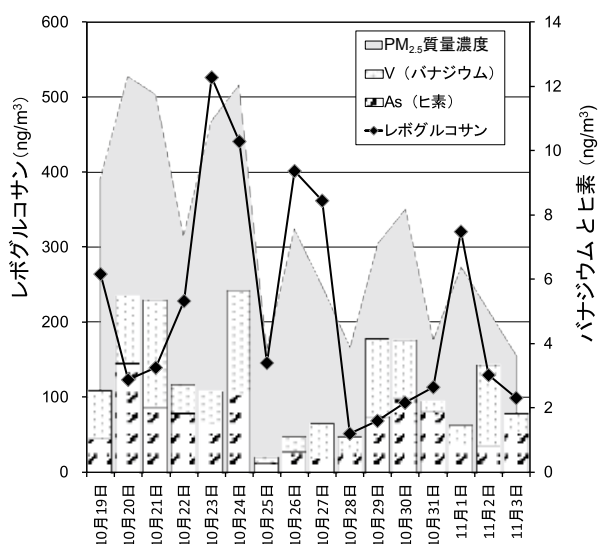


図8 他の指標性物質を用いた平成27年秋期のイベント解析

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<sub>2.5</sub> 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、2回目のピークが30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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<sub>2.5</sub> 質量において30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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<sub>2.5</sub> 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。

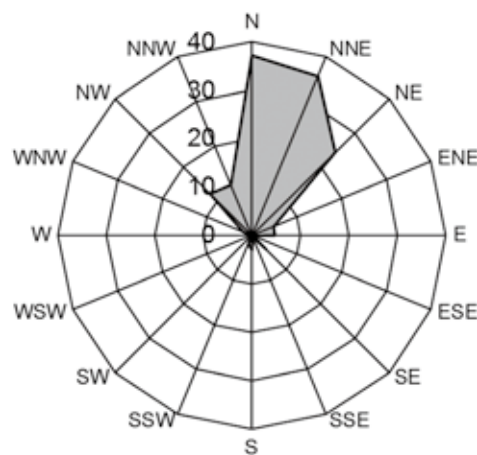


図9 10月20日の風向別積算風速図

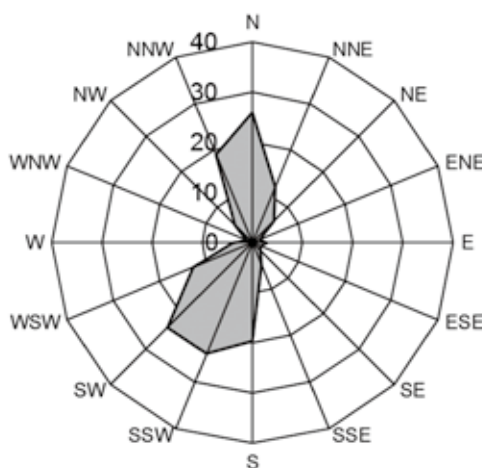


図10 10月30日の風向別積算風速図

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。

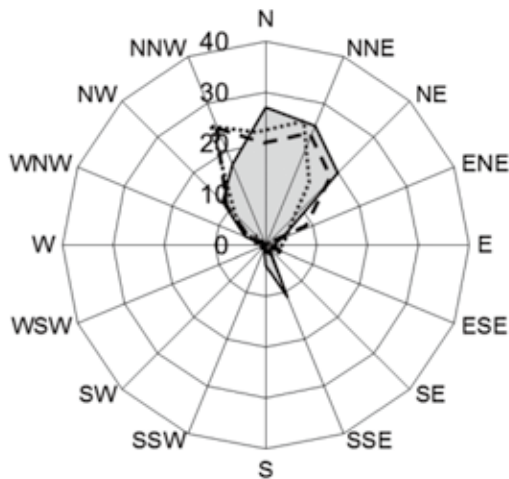


図 11 10月23日実線 (風向別積算風速図)  
 10月26日太点線 (風向別積算風速図)  
 11月1日細点線 (風向別積算風速図)

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<sub>2.5</sub> 成分分析推奨項目レボグルコサンについて、PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>) 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<sub>2.5</sub>

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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>)の環境基準が告示され、当県でも自動測定機によるPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>低減対策が望まれる。PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>)の成分測定を行っており、このデータを元にPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>1)</sup>。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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>2)</sup>でPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>を分離することを試みた。

### 方 法

#### 1. 成分分析採取期間

PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアルをもとに PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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 1.5cm<sup>2</sup> 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<sup>3)</sup> 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<sup>4)</sup>。

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

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

3. により測定した PM<sub>2.5</sub> 質量, イオン成分 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), 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<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, 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<sub>2.5</sub> 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 <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, As, Rb, Sb, Pb, OC, char-EC, soot-EC
Weak	PM <sub>2.5</sub> (質量), Na <sup>+</sup> , Cu
Bad	Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni, Zn

にしたがった。PM<sub>2.5</sub> 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<sup>+</sup>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<sub>2.5</sub>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<sup>+</sup>、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<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>5)</sup>。このため、実際にはバイオマス燃焼に由来するPM<sub>2.5</sub>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

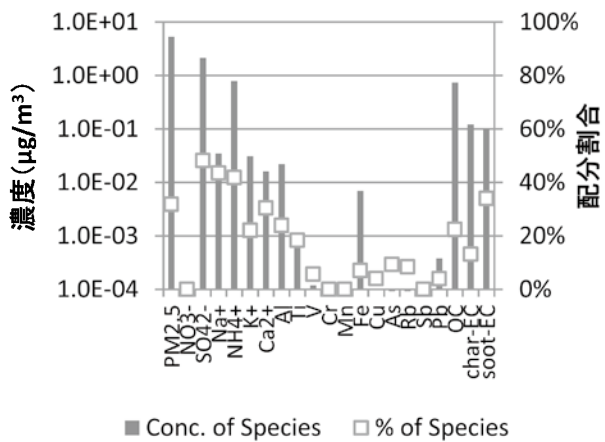


図1-1 因子プロファイル  
(硫酸塩 (Unknown)+海塩,レボグルコサンなし)

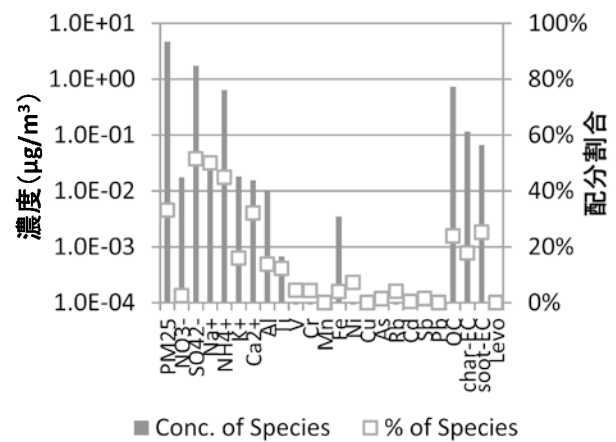


図2-1 因子プロファイル  
(硫酸塩 (Unknown) +海塩,レボグルコサンあり)

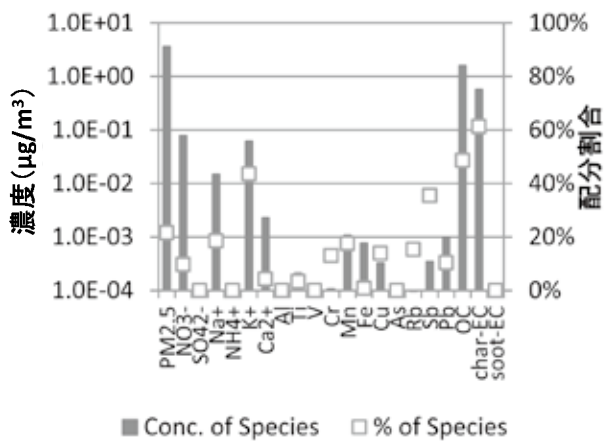


図1-2 因子プロファイル  
(バイオマス燃焼, レボグルコサンなし)

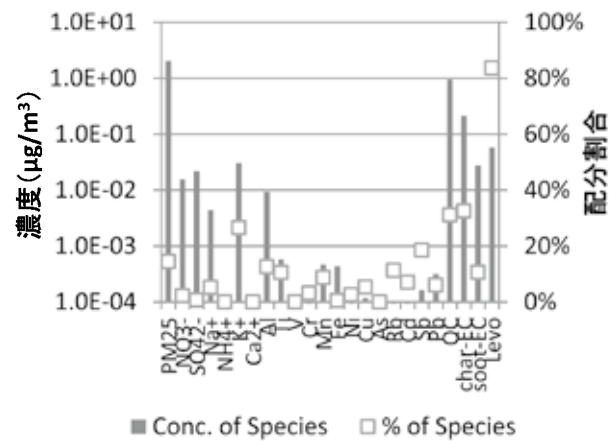


図2-2 因子プロファイル  
(バイオマス燃焼, レボグルコサンあり)

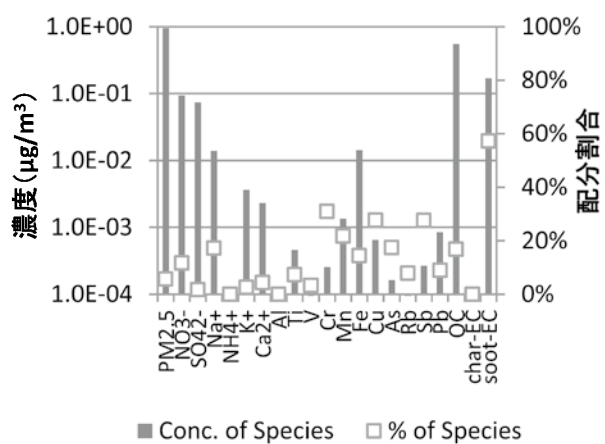


図1-3 因子プロファイル  
(道路交通, レボグルコサンなし)

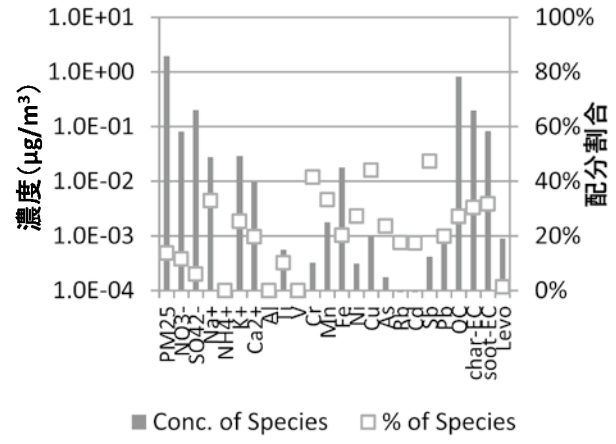


図2-3 因子プロファイル  
(道路交通, レボグルコサンあり)

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<sup>+</sup>、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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>への寄与を混在させる結果となった

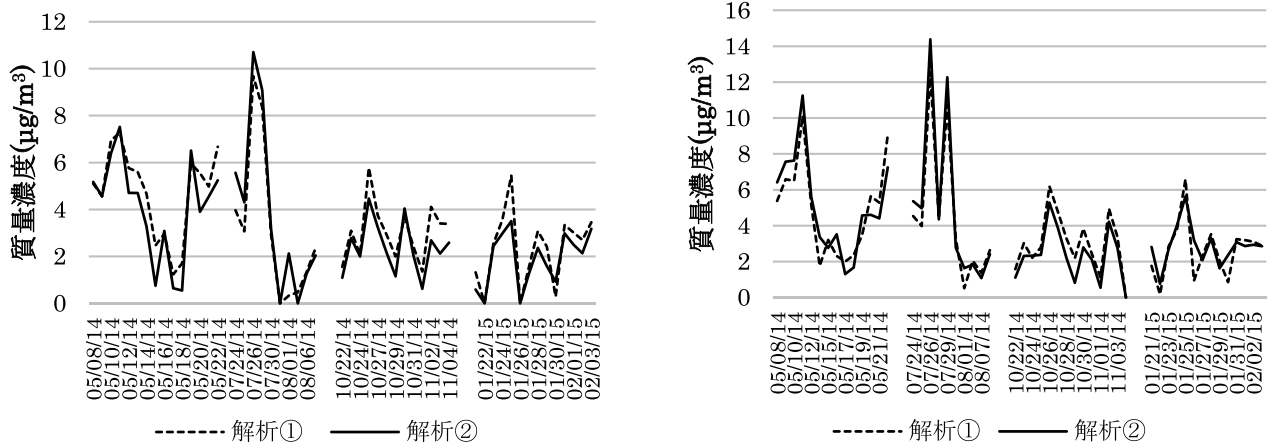


図 3 - 1 硫酸塩 (Unknown) + 海塩の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

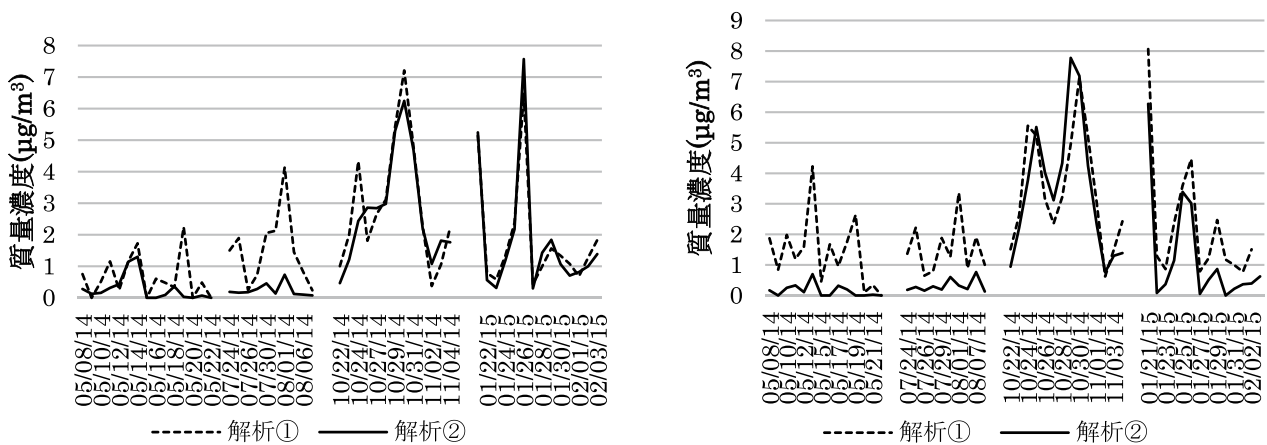


図 3 - 2 バイオマス燃焼の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

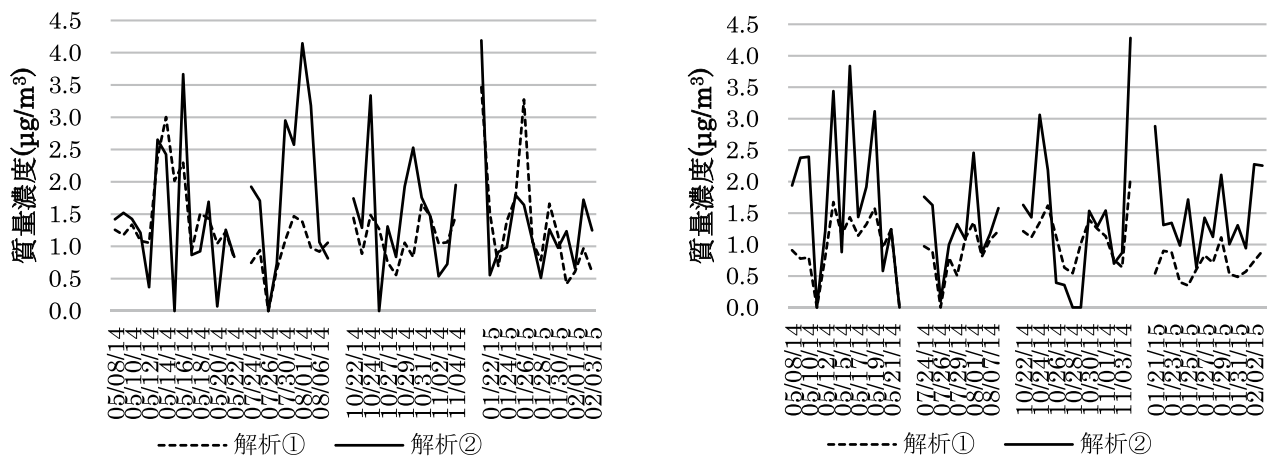


図 3 - 3 道路交通の寄与質量濃度の日間変動 (左：天理, 右：橿原)

ことを示している。以上のことを踏まえると、因子プロファイ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、因子プロファイ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<sub>2.5</sub>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。

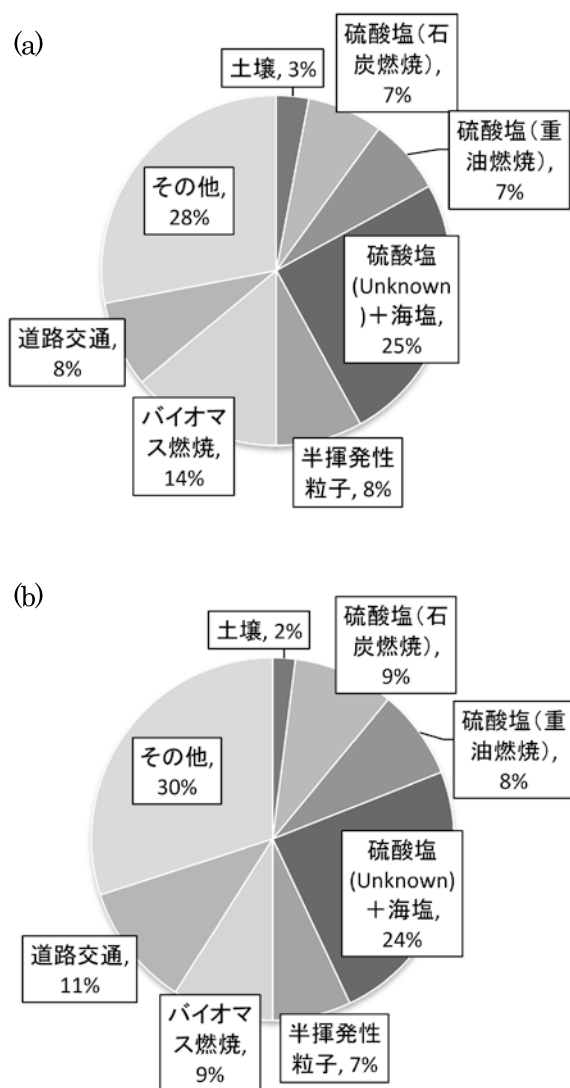


図4 2014年度発生源別寄与割合 (a):解析①(レボグルコサンなし), (b):解析②(レボグルコサンあり)

2014年度の発生源別PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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/m<sup>3</sup>のPM<sub>2.5</sub>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/m<sup>3</sup>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>)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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sup>1)</sup>。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<sup>2, 3)</sup>。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<sup>13</sup>Cで標識したα, β, γ-HBCD, シリンジスパイクとし<sup>2</sup>H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
$\alpha$ -HBCD	20.92	640.80	78.90
$\beta$ -HBCD	21.19	640.80	78.90
$\gamma$ -HBCD	22.83	640.80	78.90
$\delta$ -HBCD	20.62	640.80	78.90
$\epsilon$ -HBCD	22.57	640.80	78.90
13C $\alpha$ -HBCD	20.90	652.80	80.90
13C $\beta$ -HBCD	21.18	652.80	80.90
13C $\gamma$ -HBCD	22.82	652.80	80.90
$\alpha$ -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<sup>4, 5)</sup>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 $\mu$ m を使い、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  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の異性体は分離可能であるが、 $\alpha$  と  $\delta$ 、 $\gamma$  と  $\epsilon$  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、 $\alpha$  体は 0.25ng/L 未満 ~ 0.71ng/L、 $\gamma$  体は 0.25ng/L 未満 ~ 8.8ng/L 検出した。 $\beta$  体、 $\delta$  体及び  $\epsilon$  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  $\gamma$  体の比率が最も高いと言われており、本調査でも  $\gamma$  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、 $\alpha$  体が 0.68ng/L と  $\gamma$  体が 8.8ng/L



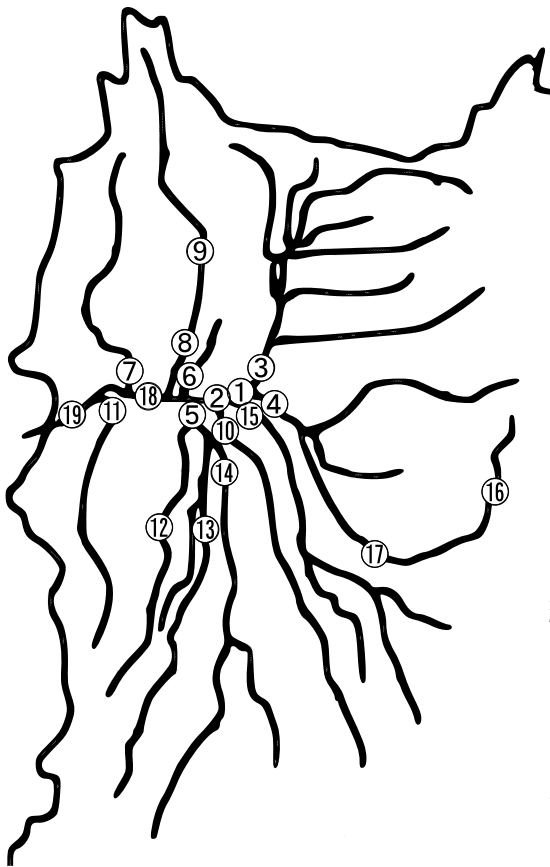


図 調査地点

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 $\alpha$ 体 $0.48\text{ng/L}$ と $\gamma$ 体 $4.1\text{ng/L}$ 、 $\alpha$ 体 $0.25\text{ng/L}$ 未満と $\gamma$ 体 $0.36\text{ng/L}$ 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 $\gamma$ 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、 $\gamma$ 体を $1\text{ng/L}$ 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<sup>3)</sup>では $\alpha$ 体の最大濃度 $6.3\text{ng/L}$ 、 $\beta$ 体 $1.3\text{ng/L}$ 、 $\gamma$ 体

$65\text{ng/L}$ となっており、検出頻度は $\alpha$ 体と $\beta$ 体が $4/47$ 、 $\gamma$ 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 $\gamma$ 体が $0.45\text{ng/L}$ 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 $\alpha$ 体 $0.48\text{ng/L}$ 、 $\gamma$ 体 $4.1\text{ng/L}$ 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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	$\delta$ -HBCD	$\epsilon$ -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)