

## 第3章 調査研究・報告

### 第1節 研究報告



## PM<sub>2.5</sub>の通年サンプリング実施により得られた PMF解析を用いた発生源寄与解析

山本真緒・阪井裕貴・高林愛・浅野勝佳・中西 誠

### Source apportionment of PMF by year-round sampling of PM<sub>2.5</sub>

Mao YAMAMOTO・Hiroki SAKAI・Megumi TAKABAYASHI・Katsuyoshi ASANO  
and Makoto NAKANISHI

平成27年度において、PM<sub>2.5</sub>24時間サンプリングを通年的に実施し、PM<sub>2.5</sub>質量濃度が高濃度を記録する測定日にサンプリングを確実に取得することを可能とした。この通年的に行った試料を用い、PMF解析による発生源寄与解析を実施し、その結果、発生源寄与因子を8つに分ける結果を得ることが出来た。年度平均で最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子因子であり、全体の22%であった。今回の結果より、春には黄砂影響の土壌由来因子、秋にはバイオマス燃焼因子の割合が高く寄与していることが、通年サンプリングを実施することによって、より検証された。

### 緒言

微小粒子状物質(以下、PM<sub>2.5</sub>)に関して平成21年9月に環境基準(1年平均値15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ1日平均値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)が制定されたが、現在においても全国的に達成状況は芳しくないことが現状である。そこで、環境省は効果的なPM<sub>2.5</sub>対策の検討として、発生源寄与割合の推計等に資するとの観点より「PM<sub>2.5</sub>の成分分析ガイドライン」を制定し、当県でも平成24年度より測定しているところである。同ガイドラインでは、成分分析の調査時期を全国で統一することが有効とされており、現在4季節14日間ずつで全国一斉サンプリングにて実施している。

しかし、この方法では、年間に56日間のデータしかないことから、その年度を代表するデータとみなすことは難しく、発生源寄与を推定する必要がある高濃度時において、年度通して全てサンプリングを実施することは不可能であり、発生源解析に用いるデータとしては耐え難いといった問題点が考えられた。

そこで今回、平成27年度の1年間、毎日24時間サンプリングを行うことにより、高濃度時に確実にサンプリングすることを可能とした。その結果を用いて、平成27年度に発生した主要な高濃度事例を

PM<sub>2.5</sub>の発生源解析として近年用いられているPositive Matrix Factorization(PMF)解析をはじめとする様々な解析手法を用いて、高濃度を示す要因を個々に追及し、一定の結果が得られたので、報告する。

### 方法

#### 1. モニタリング方法

試料採取は、一般環境大気汚染測定局天理局及び桜井局にて行った。期間は、平成27年4月1日から平成28年3月31日まで、採取機器は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、原則午前10時から翌午前9時30分の23.5時間で行った。その他サンプリング方法については、大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル<sup>1)</sup>(以下、成分測定マニュアル)に従い実施した。採取ろ紙には、PALL社製Teflo(PTFE製、47 $\phi$ )とPALL社製2500QAT-UP(石英製、47 $\phi$ )を1日につき1枚ずつ使用し、石英ろ紙は採取前に350 $^{\circ}\text{C}$ 1時間電気炉で焼き出し行程を行ったものを使用した。

今回、通年サンプリングで得た有効サンプリング数は、336サンプルであった。(二重測定、メンテナンス除く)

## 2. 測定方法

成分測定マニュアル<sup>1)</sup>に基づき、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。また、バイオマス燃焼の指標成分とされているレボグルコサンについては、浅野らの報告によるイオン成分測定用の抽出液を用いたLC/MS/MS法での測定にて行った<sup>2)</sup>。

測定項目は、イオン8成分( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )、炭素成分2成分(OC, EC)、無機元素成分は成分測定マニュアルに記載されているSiを除く測定成分及び実施推奨項目29成分とCd、及びCaの補正式用に測定しているSrの計31成分で測定した。

測定については、質量濃度、イオン成分、炭素成分については、平成27年度全336サンプルについて行った。また、無機元素成分については、高濃度域を中心に季節間バランスなども考慮した結果、224サンプルの測定を実施した。

## 3. 解析方法

通年測定結果及び高濃度事例測定結果において、下記の解析を行った。

### 1) 基礎的解析

2. の測定結果を用いて、主要成分の濃度変動や構成比などの基礎的解析を実施し、通年傾向、季節間傾向、高濃度事例別傾向を検討した。

### 2) PMF解析

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の使用の研究が進められている<sup>3)</sup>。これは、各種成分の濃度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、抽出された因子ごとに個別の発生源に対応しているとするモデル方法である。レセプターモデルには、大きく分けて2つ、PMF法とChemical Mass Balance(CMB)法があるが、PMF法では、発生源から排出される成分構成(発生源プロファイル)が必要ないことが利点として挙げられるが、採取したPM<sub>2.5</sub>中の成分濃度変動のみから因子を分けるため、複数の発生源が一つの因子に混在する可能性があることが考えられ、発生源ごとに因子を分離するためには、様々な発生源特有の物質(指標成分)を解析に加えることが求められる。

今回は、PMF解析成分濃度の時系列データセットを用い、解析上、より安定した因子数に分解し、それぞれの因子の発生源寄与、寄与割合

及び濃度を求めた。

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>。

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

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

2. により測定した質量濃度、イオン成分( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )、無機元素成分(詳細下記記載)、炭素成分(OC, EC)、レボグルコサンの計を解析対象とした。無機元素成分については、成分測定マニュアル及びII型共同研究第5期報告書にて指標性が明らかになっている成分(Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sb, Pb)とした。また、データベースサンプル数は、平成27年度224サンプルに、平成26年度中に当県にて測定した178サンプルを加えた402サンプルとし、解析を行った。

次に、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402サンプルのうち12サンプルが除外され、有効サンプル数は390サンプルとした。

$$\begin{aligned} \text{質量濃度推定式} = & 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] \\ & + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] \\ & + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] \\ & + 1.40[\text{Ca}^{2+}] + 1.38[\text{Fe}] \\ & + 1.67[\text{Ti}] \end{aligned} \quad \dots [3]$$

また、質量濃度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)となるようにした。また、Niについては解析途中でモデルと測定値間の再現性が他の成分に比べて低い結果を得たため、カテゴリーを“Strong”から“Weak”に変更した。Znについては、測定値のうち検出下限値以下の割合が半数以上であり、測定値に信憑性がないため解析から除外した。表1に本解析におけるカテゴリー分けを示す。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。いくつかの発生源因子に分けるか、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) を 5%, 10%, 15%, 20% の場合で、因子数を 3 ~ 12 に変えて検討した。Q 値を考慮し、20 回計算した時の Q 値の RSD (%) が 0 % に近い因子数で、なおかつ Bootstrap 法でそれぞれの因子における発生源を推定する際の指標性が高い成分が四分位範囲に収まっている割合が高いものを選んだ。その結果、Uncertainty = 15%, 因子数 8 の時を最適と判断した。この条件下で、100 回の繰り返し計算を行った上で、Error Estimation, Bootstrap 計算 (100 回) を行い、解の安定性を確かめた。

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> , Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Se, Rb, Cd, Sb, Pb, OC, EC, レボグルコサン
Weak	質量濃度 (Total Variable に設定) Ni (ばらつきが大きいため)
Bad	Zn (測定値に信憑性がないため)

### 3) 気象データ解析

高濃度事例解析において、天気図および後方流跡線を用い、当時の気象状況の観点からも考察を行った<sup>5)</sup>。

## 結果

### 1. 通年測定結果

#### 1) PM<sub>2.5</sub> 質量濃度年間結果

平成 27 年度天理局及び桜井局における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度年間変動を図 1 に示した。なお、天理局では環境省が指定した PM<sub>2.5</sub> 成分分析測定統一期間にて、桜井局ではその他の期間について

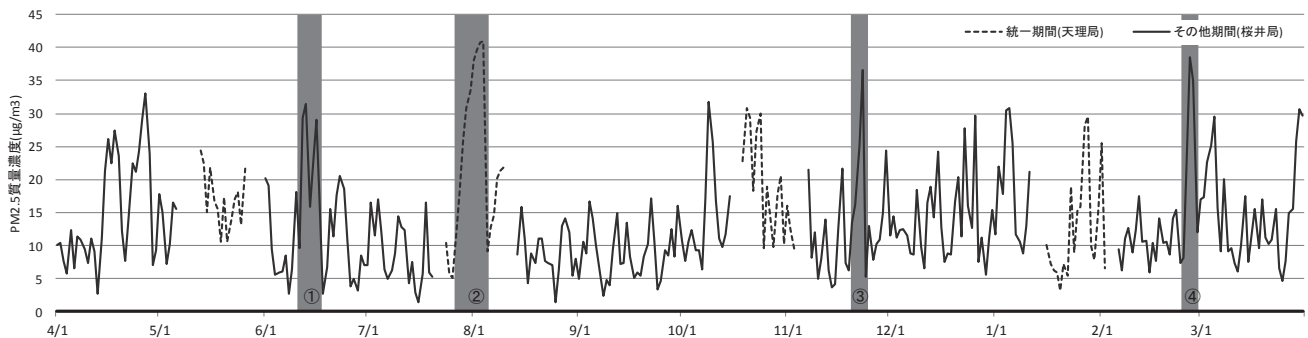


図 1 平成 27 年度 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度年間変動

の結果である。

通年に行った 336 サンプルの平均年平均値は、13.8 µg/m<sup>3</sup> であり、最高日平均値は 8 月 4 日の 40.9 µg/m<sup>3</sup> を記録した。環境基準に定められている日平均値 35 µg/m<sup>3</sup> を超過する日は 7 日間、また 30 µg/m<sup>3</sup> を超過した日は 17 日間、観測できた。今回は、高濃度事例として、図 1 の網掛けで示した 4 つの高濃度事例を中心に事例解析を後に行う。(図内の網掛け部分：① 6 月 11 日 ~ 17 日、② 7 月 27 日 ~ 8 月 5 日、③ 11 月 20 日 ~ 24 日、④ 2 月 25 日 ~ 29 日)

### 2) 基礎的解析結果

次に得られたサンプルについて PM<sub>2.5</sub> 成分分析を行った。イオン 8 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>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)、炭素成分 (有機炭素成分 OC、無機炭素成分 EC)、全 336 サンプルの PM<sub>2.5</sub> 主要成分の年間構成割合を図 2 に示した。構成割合が高い順に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OC、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、EC となり、約 7 割を占めた。

次に、高濃度時における濃度傾向を考察した。イオン、炭素成分について、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度別の各成分の濃度割合を図 3 に示した。低濃度時では OC と EC が、高濃度時では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が、

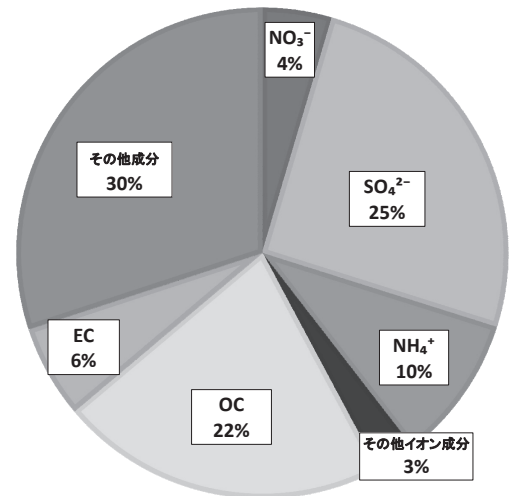


図 2 PM<sub>2.5</sub> 主要成分の年間構成割合

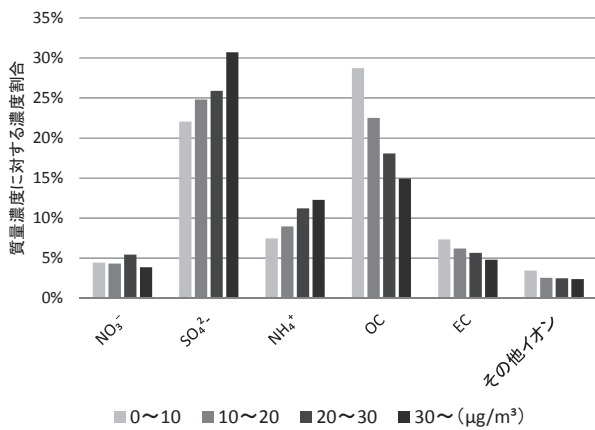


図3 質量濃度別の主要成分の濃度割合

成分割合を増加させることが分かった。これにより、質量濃度増加に対して、炭素成分よりもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の方が高濃度時に高い影響力を持ち、寄与上昇をすることが確認できた。

### 3) PMF解析結果

平成26年度及び27年度、390サンプルで表1に示した26成分にてPMF解析を行った。今回の解析結果は、8因子に分かれ、因子の構成成分及び割合から、それぞれの因子を発生源別であると考え、土壌因子、石炭燃焼因子、重油燃焼因子、硫酸系二次粒子、半揮発性二次粒子、バイオマス燃焼因子、道路交通因子及び海塩因子であると考察された。

図4に平成27年度における年間発生源寄与割合と季節別の寄与割合を示す。年間を通して最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子(22%)で、石炭燃焼因子、道路交通因子と続いた。季節別に見ると、春季には黄砂由来と考えられ

る土壌粒子因子(年間3%→春6%)が、夏には硫酸系二次粒子因子(年間22%→夏30%)が、秋季には野焼き等の人為的由来が要因と考えられるバイオマス燃焼因子(年間7%→秋16%)が、冬季には半揮発性二次粒子因子(年間6%→冬12%)が年間割合よりも高く推移している特徴が見られることが分かった。また、過去の当県の研究でバイオマス燃焼寄与に道路交通由来因子のSbが含まれ、バイオマス燃焼因子と道路交通因子の切り分けが困難であるとされてきた<sup>6)</sup>。しかし、今回はPMF解析成分にバイオマス燃焼由来とされるレボグルコサンを含めることにより、バイオマス燃焼因子の構成成分にSbが入ることはなく、精度よく分離できていると考えられた。

次に高濃度時における発生源寄与濃度について、図5に示した。年間平均質量濃度(N=222)は16.0µg/m<sup>3</sup>、高濃度時における質量濃度(N=17)は33.3µg/m<sup>3</sup>と高濃度時では約2倍の質量濃度を記録した。因子別に見ると、硫酸系二次粒子が3.5µg/m<sup>3</sup>から10µg/m<sup>3</sup>と、石炭燃焼因子が2.3µg/m<sup>3</sup>から6.0µg/m<sup>3</sup>と、約3倍弱の増加を見せた。これより高濃度対策には、硫酸系二次粒子因子と石炭燃焼因子が重要な因子となると考えられる。しかし、この2因子の共通する構成成分として、硫酸イオン、OC等が挙げられ、共に複数の因子で指標成分として分類され、また構成量も多いため、より詳細な因子の細分化には、その他の特徴的な指標成分の測定が望まれると考えられた。

また、図5より年間平均と高濃度日ともに寄与濃度がほぼ同じ因子として、道路交通因子及び海塩因子が見て取れた。これは、言い換えれば、高濃度日など特徴的な日に関わらず、年間通し

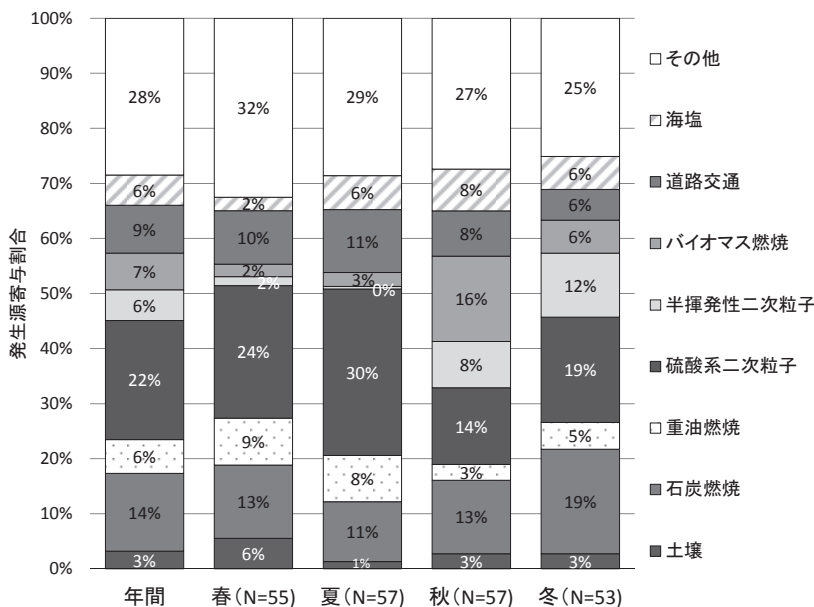


図4 平成27年度年間及び季節別発生源寄与割合結果

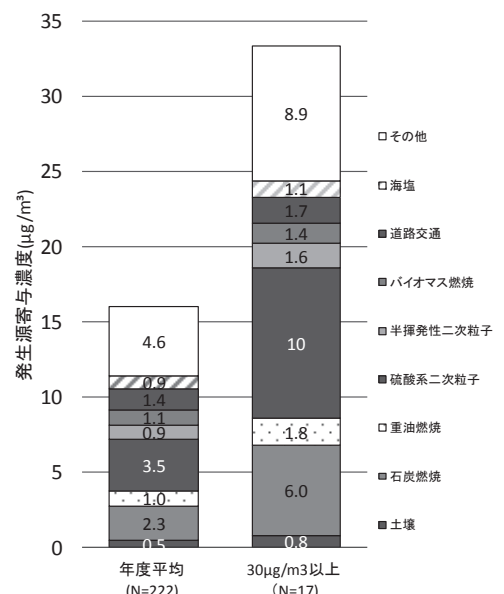


図5 高濃度時における発生源寄与濃度

て、恒常的に寄与していることを示した。次に、各因子の寄与濃度と質量濃度の相関関係を考察した。年間通して相関が高かった因子としては、硫酸系二次粒子因子( $R^2$ 値=0.76)、石炭燃焼因子( $R^2$ 値=0.73)、重油燃焼因子( $R^2$ 値=0.58)と続き、質量濃度に対する寄与の高さがうかがえた。また、図4で季節的な特徴が見られた土壌粒子因子、半揮発性二次粒子因子、バイオマス燃焼因子については、年間では  $R^2$ 値=0.2~0.4 と高い相関は見られなかったが、季節別評価では、土壌粒子因子が春季及び冬季にて  $R^2$ 値=0.53~0.62、半揮発性二次粒子因子が冬季にて  $R^2$ 値=0.68、バイオマス燃焼因子が秋季にて  $R^2$ 値=0.52 と年間平均の相関よりも改善が見られ、図4の結果とも整合性があった。

最後に、道路交通因子及び海塩因子について、検討を行った。道路交通因子に関しては、年間、各季節とも  $R^2$ 値=0.34~0.51 と同じような相関係数を示した。これより、道路交通因子は年間通して同じ濃度割合だけ  $PM_{2.5}$  質量濃度に寄与していることが分かり、図5より寄与濃度が年間  $1.4\mu\text{g}/\text{m}^3$  寄与していることから、今後道路の整備等の自動車関連対策により、寄与を半減できれば、当県においては  $PM_{2.5}$  の年平均値を約  $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$  を下げることが期待できた。次に、海塩因子に関しては、相関が年間、各季節ともに負の相関を取ることが分かった。これは、海塩因子の指標成分とされている  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{Cl}^-$  が風向風速などの自然由来によって、含有の有無が左右されることによると考えられた。

## 2. 高濃度事例測定結果

次に、図1で示した4期間の高濃度事例について、発生源解析を行った。

### 1) 6月11日~17日

春期の高濃度事例として、6月11日から17日の7日間を取り上げた。この期間の最高  $PM_{2.5}$  日平均値は、13日の  $31.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図6-①、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図7-①に示した。無機元素成分については、土壌粒子の指標成分の Ti、重油燃焼の指標成分の V、石炭燃焼の指標成分の As について検証した。

この期間は、短期間で  $PM_{2.5}$  質量濃度が2つのピークが起こった期間であった。図6よりこの2つのピークの主要成分を見ると、共に  $\text{SO}_4^{2-}$  の割合が高く得られていることが確認できたが、成分割合に大きく違いが見られなかった。次に、図7より無機元素成分については、ピークによって優位に働いている元素が異なった。前半のピークでは12日に As が、13日に Ti が、変動

濃度が高かった。後半のピークでは、14日から16日にかけて、V が徐々に濃度変動は上昇していった。これにより、前半は石炭燃焼及び土壌燃焼の寄与、後半は重油燃焼の寄与が考えられた。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図8-①に示した。この結果、12日には石炭燃焼因子で  $11\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 38%)、13日には土壌粒子因子で  $2.4\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 7.3%)、14日から16日にかけて重油燃焼因子が徐々に上昇し、16日には  $4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 13%) の寄与濃度が確認でき、年間寄与割合より高い寄与が認められた。

最後に気象状況を確認するために、後方流跡線を得た。6月12日、13日及び16日についての後方流跡線を図9に示す。これより12日は大陸から朝鮮半島を経由した流入が確認でき、13日はゴビ砂漠付近からの影響が示唆された。特に13日は気象庁より全国的な黄砂観測日として発表されており、黄砂影響の土壌粒子因子の寄与が上がったことが考察された。また、16日は低速度の瀬戸内海からの流入があったことが見て取れた。特に春季には瀬戸内海に停泊する船舶の影響で重油燃焼の寄与が高くなるとの報告がある<sup>7)</sup>。これより14日~16日にかけての重油燃焼因子の上昇は、瀬戸内海由来の重油燃焼因子である可能性が考えられた。

これよりこの期間は、短期間で主要寄与が変わる要因複合型事例であると考えられた。

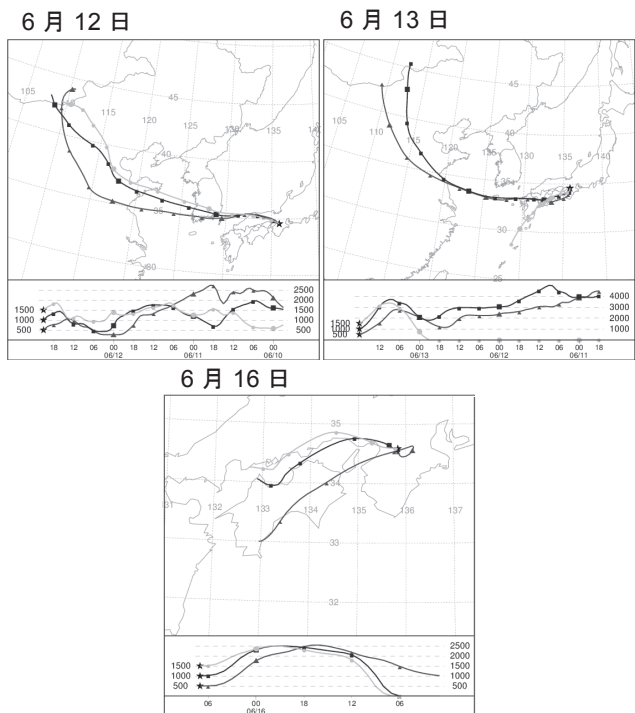


図9 後方流跡線(6月12日,13日,16日)

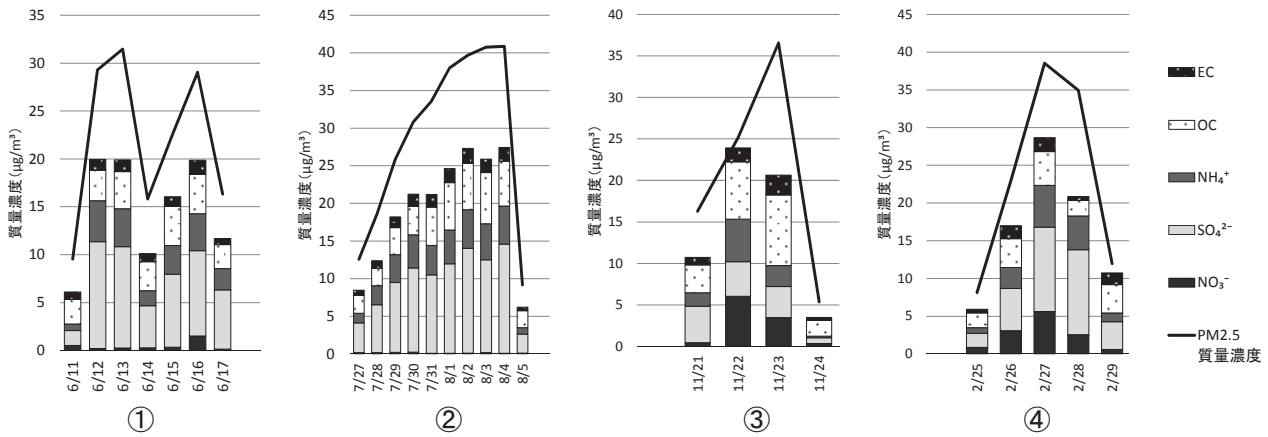


図6 高濃度期間での主要成分の濃度変動  
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

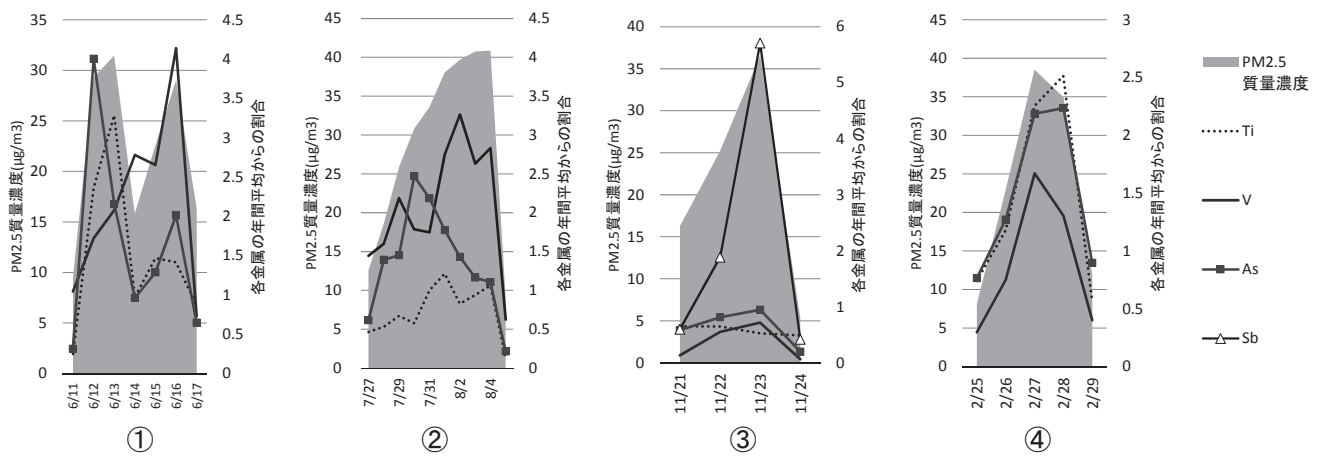


図7 高濃度期間での無機元素成分の年間平均値からの濃度変動  
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

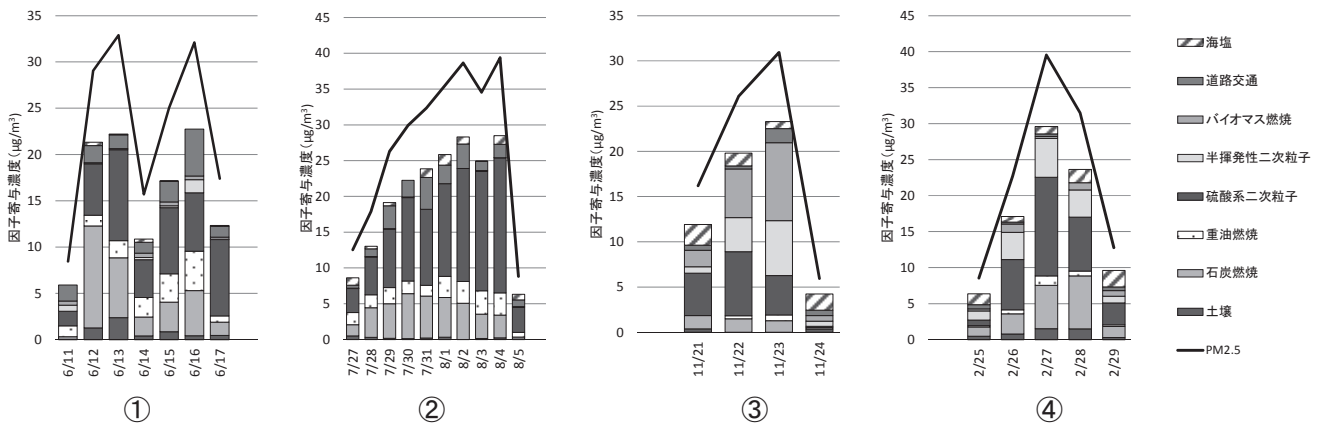


図8 高濃度期間でのPMF解析による発生源寄与解析結果  
 (①6月11日~17日②7月27日~8月5日③11月21日~24日④2月25日~29日)

2) 7月27日~8月5日

夏期の高濃度事例として、7月27日から8月5日の10日間を取り上げた。この期間の最高PM2.5日平均値は、4日の40.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平成27年度を通して最も高い値を示した。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変

動を図6-②、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図7-②に示した。

この期間は、10日という長い期間で1つの大きなピークが起こった期間であった。また、8月1日、4日には、光化学スモッグ注意報が大和平野全域に発令され、大気の状態は高温の日



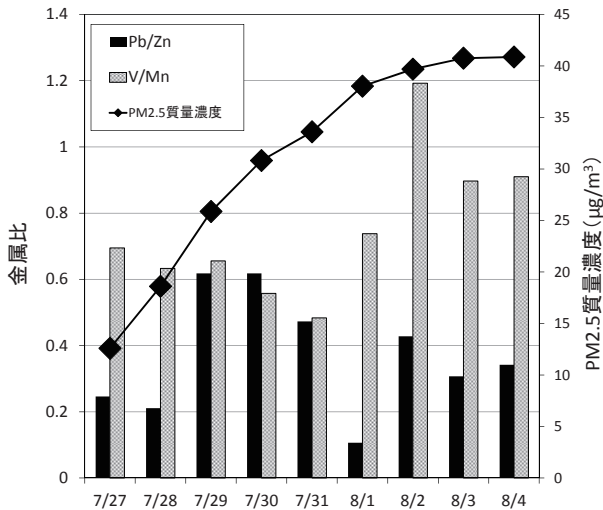


図 10 期間中の金属比(Pb/Zn, V/Mn)

が続き、滞留気味であったことが示唆された。図 6 を見ると、主要成分には  $\text{SO}_4^{2-}$  が高い割合で占められていた。また、OC も日を経つにつれ増加傾向であることが見られた。次に、図 7 より無機元素成分については、1つのピークの前半と後半で優位元素が異なった。まず、前半では石炭燃焼由来の As がピークを迎え、後半にかけては減少を見せた。しかし、それとは反対に後半にかけて、重油燃焼由来の V が増加傾向を見せた。次に、高濃度期間中の金属成分において Pb/Zn 比および V/Mn 比の関係を図 10 に示した。Pb/Zn 比は長距離輸送の指標となり、国内起源の場合は 0.2~0.3 程度、大陸起源では 0.5~0.6 程度と推定されている。また、重油の燃焼によって発生する V と土壌や鉄鋼業が主な発生源で普遍的に存在する Mn の濃度比である V/Mn 比は、重油の燃焼量を表す指標として考えられ、日本の大気中での V/Mn 比は微小粒子で約 0.2 程度とされ、石油燃焼の寄与が高くなると V/Mn 比は高くなる傾向がある。なお、中国では石炭が主な燃料として用いられているため、中国国内での V/Mn 比は 0.0548 と低い。このことより、V/Mn 比の上昇は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられている<sup>8)</sup>。

今回の高濃度期間中において、Pb/Zn 比は前半(7月29日-30日)にピークが見られ 0.6 程度の値を示し、後半は減少傾向を見せたが、0.4 程度で推移していた。これより、前半は大陸起源、後半は大陸起源及び国内起源の両方が入り乱れている状態であることが金属比より推察できた。それに対し V/Mn 比は 8月2日にピークがあり、1.2 程度の高い上昇傾向を見せた。後半は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられた。

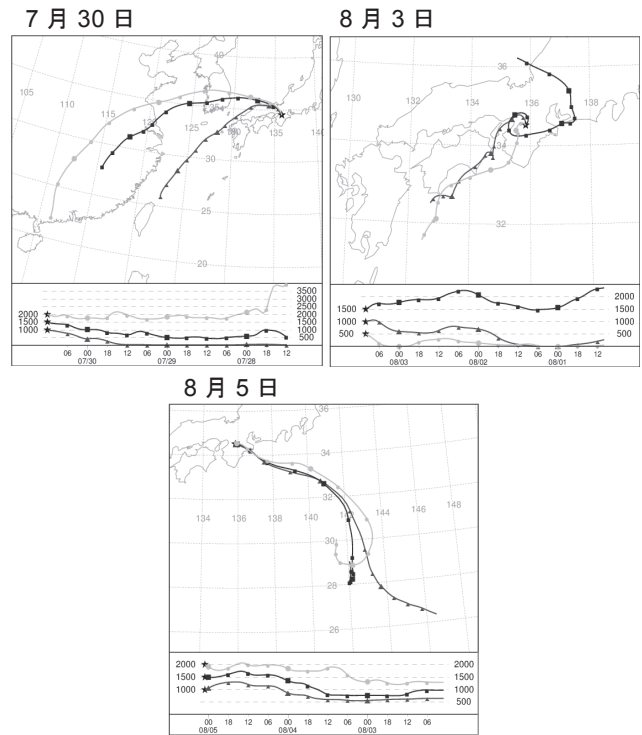


図 11 後方流跡線(7月30日, 8月3日, 5日)

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-③に示した。この結果、期間を通して最も高く寄与していた因子は、硫酸系二次粒子因子であり、4日には  $18.9\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 48%) の寄与濃度が確認できた。また、7月30日をピークに石炭燃焼因子の寄与が、8月3日をピークに重油燃焼因子の寄与が確認できた。

最後に気象状況を確認するために、後方流跡線を得た。7月30日、8月3日及び5日についての後方流跡線を図 11 に示した。7月30日は大陸からの大気の流れが、8月3日は日本列島の上空に高気圧が停滞しており、大気が安定になり、滞留している状況が後方流跡線より分かった。

また、高濃度事例が終わった5日には太平洋からの東風が吹き、滞留していた大気が流されたため、PM2.5 質量濃度が低下したと考えられた。

これまでの結果よりこの期間は、石炭燃焼及び重油燃焼由来による気体が流入し、大気が安定したことにより二次生成滞留型の事例であると考えられた。

### 3) 11月21日~24日

秋期の高濃度事例として、11月21日から24日の4日間を取り上げた。この期間の最高 PM2.5 日平均値は、23日の  $36.6\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図 6-③、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図 7-③に示した。無機元素成分には、Ti, V, As に加えて、道路交通の指標成分の Sb

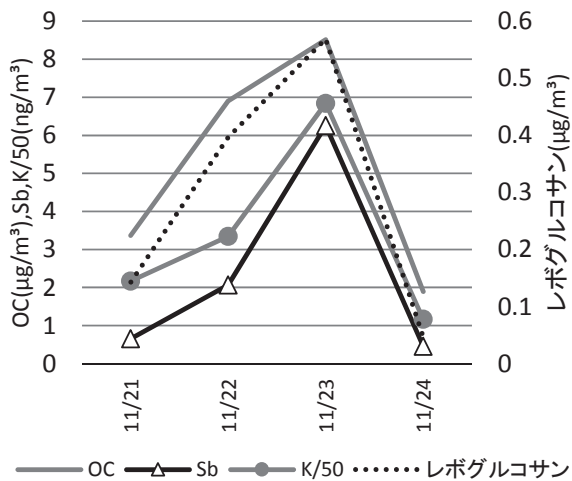


図 12 期間中のレボグルコサンと  
燃焼系指標成分の濃度変動

を合わせて検証した。

まず主要成分を見ると、他の季節の事例と異なり、イオン成分では  $\text{NO}_3^-$  が割合を占めており、OC は全体で最も高い割合を占めていた。次に図 7 より無機元素成分について、Ti, As, V に関しては、年間平均からの上昇も見られなかった。しかし、Sb に関しては、23 日において年間平均から約 6 倍の上昇が見られた。このため、道路交通の影響が疑われた。先述したが、過去の当県の研究で、レボグルコサンを除いた PMF 解析による発生源寄与解析を行ったところ、道路交通因子が秋冬においてバイオマス燃焼因子と混在する結果を得ることが確認できている<sup>6)</sup>。図 12 に Sb に合わせてレボグルコサンとその他の燃焼系指標成分の濃度変動を示した。全ての成分で 23 日にピークがあり、今回の  $\text{PM}_{2.5}$  質量濃度と同じようなピーク経路を示した。特にレボグルコサンについては、23 日に平成 27 年度で最も高濃度である  $0.56\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。その他の燃焼系指標成分も同じ変動を示していることより、今回の事例はバイオマス燃焼由来であることが推測された。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-③に示した。今回の解析では、レボグルコサンを解析成分に入れることにより、バイオマス燃焼因子と道路交通因子を分けることに成功した。23 日に関しては、バイオマス燃焼因子が  $8.6\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 28%)、道路交通因子が  $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  (寄与割合 4.9%) となった。これは、バイオマス燃焼因子の年間寄与割合の約 4.1 倍に値した。

これよりこの期間は、バイオマス燃焼が要因の地域汚染型の事例であると考察できた。

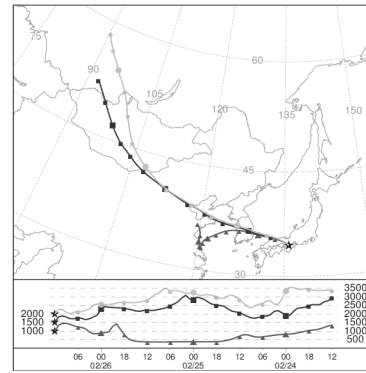


図 13 後方流跡線(2月26日)

#### 4) 2月25日～29日

最後に冬期の高濃度事例として、2月25日から29日の5日間を取り上げた。この期間の最高  $\text{PM}_{2.5}$  日平均値は、27日の  $38.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

次に、基礎的解析として、主要成分の濃度変動を図 6-④、無機元素成分の年間平均値からの濃度変動を図 7-④に示した。図 6 より炭素成分よりイオン成分が他の季節より多く占めており、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  とともに質量濃度と同じ変動幅で推移していた。次に、図 7 より無機元素成分について、今回示した指標元素は、年間平均値から 1.5～2.5 倍の変動割合を示し、弱い寄与が考えられた。

続いて、PMF 解析による発生源寄与解析結果を図 8-④に示した。27日の寄与濃度は高い方から硫酸系二次粒子因子  $13.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石炭燃焼因子  $6.0\mu\text{g}/\text{m}^3$  と続いたが、年間平均からの増減という意味では、半揮発性二次粒子因子が 2.1 倍、土壌粒子因子が 3 倍の寄与濃度の増加が見られた。

最後に気象状況を確認するため、2月26日の後方流跡線を図 13 に示した。これより、大陸からの越境汚染であることが、さらに示唆された。

よって、今回の高濃度汚染は、典型的な越境汚染型であると考えられた。

#### 考 察

今回、 $\text{PM}_{2.5}$  の 24 時間サンプリングを年間通して実施することにより、今までのサンプリング方法(環境省指定4季節×14日間)では、採取が難しかった、高濃度事例のサンプルを全て採取することを可能とした。また、そのサンプルを用い、 $\text{PM}_{2.5}$  の成分分析、PMF 解析により発生源寄与解析を実施することにより、年間通した結果を得ることが出来た。今回は、発生源寄与因子を 8 つに分ける結果を得た。

年度平均で最も寄与割合が高かった因子は、硫酸系二次粒子因子であり、全体の 22% であった。今回の結果より、春には黄砂影響の土壌由来因子、秋にはバイオマス燃焼因子の割合が高

く寄与していることが、通年サンプリングを実施することによって、より検証された。また、高濃度事例別解析では、季節ごとに特徴のある因子の優位性、また発生起源別に分類することが出来た。

今後も高濃度日の発生源解析を行い、知見を蓄積させていくことによって、排出抑制を行うための行政指導や住民説明に用いる材料の提供につながると考えられる。そのためには、今後はより因子の細分化というところが課題となると考えられた。また、解析成分の測定精度の向上により、成分の追加の検討や、発生源固有の指標物質の測定法開発、継続的モニタリングが不可欠であると考えられる。

## 文 献

- 1) 環境省：水・大気環境局、微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の成分分析ガイドライン(2011)
- 2) 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)
- 3) 飯島明宏：入門講座 大気モデルー第5項レセプターモデルー，大気環境学会誌，46，(4)A53-A60(2011)
- 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) アメリカ海洋大気庁(NOAA)HP  
<http://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- 6) 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)
- 7) 環境省：環境研究総合推進費課題報告書（全国の環境研究機関と有機的連携によるPM<sub>2.5</sub>汚染の実態解明と発生源寄与解析）（2014）
- 8) 日置正，他：松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析，大気環境学会誌，44，91-101(2009)

## 奈良県内河川底質のHBCD濃度実態調査

荒堀康史・北村栄治・佐羽俊也

Survey of HBCD in River Sediment in Nara prefecture

Yasushi ARAHORI・Eiji KITAMURA 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水質に引き続き底質の環境調査を行った。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9.6ng/g-dry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

#### 1.はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、臭素系難燃剤の一種で、発泡ポリスチレン類等樹脂用難燃剤、ポリエステルや綿等の繊維用難燃剤として用いられてきた<sup>1)</sup>。しかし、その有害性や残留性により、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、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日の改正により、同年5月1日よりHBCDの製造・輸入及び使用が禁止、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。

しかしながら、既に製品として使用されている含有製品を洗浄したり廃棄したりする際に、含有するHBCDによる環境汚染の可能性は、依然として存在する。このため、当面はモニタリングが必要であり、幾つかの地方環境研究所<sup>2-6)</sup>でも精力的に調査が行われている。今回、前年度の水質調査<sup>2)</sup>に引き続き、奈良県内で事業所の多い大和川の底質について調査を行った。

### 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て<sup>2</sup>Hで標識したα-HBCDはWellington Laboratories社製。アセトン, ヘキサン, ジクロロメタンは残留農薬・PCB試験用5000を, メタノール, アセトニトリルはLC/MS用を, 44%硫酸シリカゲルはダイオキシン分

析用以上和光純薬工業社製。フロリジルPRはジエールサイエンス社製, 銅粉末はALDRICH社製Copper powder (dendritic) <45 μmを用いた。

超純水は小松電子製うるびゅあKE-0147Aから採取した。

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<sup>2)</sup>

##### 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

表1 UPLC 移動相の組成

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

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 [m/z]	プロダクト イオン [m/z]
$\alpha$ -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
$^{13}\text{C}$ $\alpha$ -HBCD	20.90	652.80	80.90
$^{13}\text{C}$ $\beta$ -HBCD	21.18	652.80	80.90
$^{13}\text{C}$ $\gamma$ -HBCD	22.82	652.80	80.90
$^2\text{H}$ $\alpha$ -HBCD	20.70	657.90	80.90

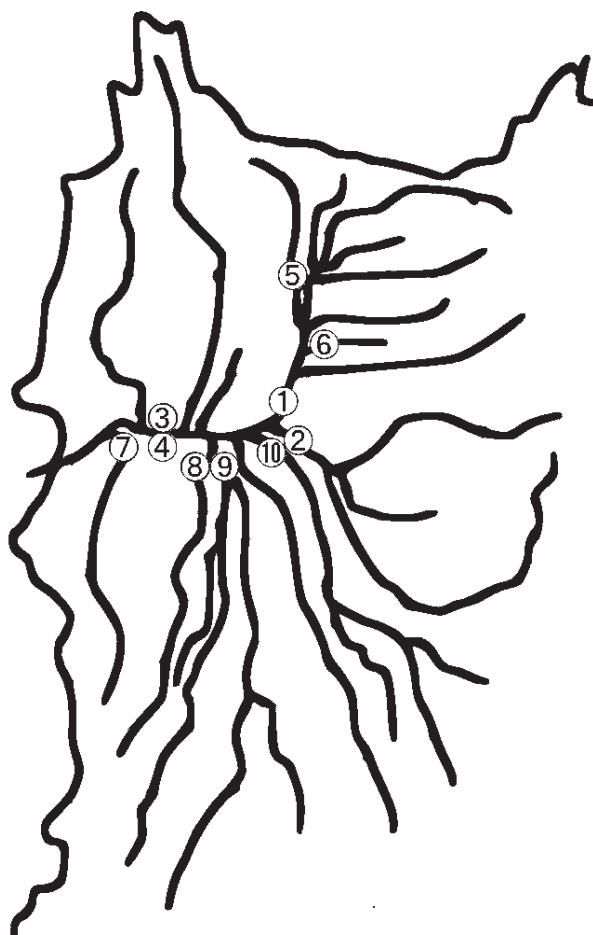


図1 調査地点

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  
 Extractor:14V

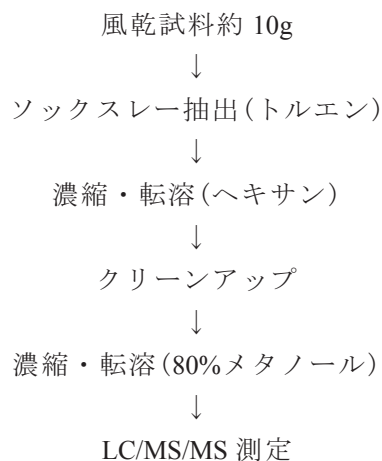


図2 試料の前処理

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<sup>3,4)</sup>

底質試料10gを秤量し、サロゲートとして $\alpha \sim \gamma$   $^{13}\text{C}$ -HBCD 1  $\mu\text{g/mL}$ を50  $\mu\text{L}$ 添加した。ここに銅粉末を加えて軽く振り混ぜ、ソックスレー抽出装置でトルエン100mLを用いて約2時間30分から3時間抽出操作を行った。

抽出液はロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹付で乾固直前までトルエンを除去し、ヘキサン10mLでクリーンアップ用カラムに流し込んだ。クリーンアップ用カラムは、下から44%硫酸シリカゲル約2g, 無水硫酸ナトリウム1g, フロリジル2g, 無水硫酸ナトリウム1gをヘキサンを用いて湿式充填したものを使用した。クリーンアップ操作は試料を负荷したクリーンアップ用カラムにヘキサン50mLを流し、流出液は捨てた。その後30%ジクロロメタン/ヘキサン溶液を100mL流してHBCDを溶出させた。この溶出液をロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹付で乾固直前まで濃縮し、80%メタノール水溶液を少々加え、シリンジスパイクとして重水素でラベル化した $\alpha$ -HBCD 1  $\mu\text{g/mL}$

を25  $\mu$ L添加し、80%メタノール水溶液で1mLにメスアップした。この溶液をコスモナイスフィルターW (13mm  $\phi$ , 0.45  $\mu$ m)で濾過し、LC/MS/MSで測定した。概要を図2に示す。

## 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1に示す。HBCDには異性体が存在するが、標準品が入手出来た $\alpha \sim \varepsilon$ の異性体を対象とした。試料は予めメタノールで洗浄した500mLメジューム瓶に採取し、採水器具はステンレス製を用いた。採取した試料は風乾し、2mmメッシュのふるいを通して測定まで保管した。調査地点の中には近接している地点があるが、③と④については、本地点の数百m程度上流で流入する支川や排水溝があるが、ある程度の幅や流量がある河川では合流した水は数百m程度は十分な混合せずに層状に流れている状態が見られるため、右岸と左岸の影響を考慮し中州の右側と左側で採取することにした。また⑧と⑨については、高田川と曾我川が合流する直前で、それぞれの流域の影響を見るために合流する直前でサンプリングを行うことにした。

## 結 果

各地点での測定結果を表3に示した。総HBCD濃度が最大であったのは、佐保川流末の①額田部高橋上流で9.6ng/g-dry検出した。次いでその下流に位置する④大城橋中州左の5.9ng/g-dry、③大城橋中州右の

4.7ng/g-dryと続いた。葛下川の流末である⑦だるま橋、高田川が曾我川に合流する直前の⑧高田川流末、高田川が合流する直前の曾我川流域の状況を示す、曾我川の⑨高田川合流前ではHBCDは検出したが、1ng/g-dry未満の濃度であった。大和川でも佐保川が合流する前の②川久保橋下流では検出せず、佐保川に合流する⑤秋篠川流末や菩提山川の⑥番条橋、大和川に合流する寺川流末の⑩吐田橋でも検出しなかった。環境省の化学物質環境実態調査の結果<sup>7,8)</sup>では、平成23年度の最大値は $\alpha$ 体が24ng/g-dry、 $\gamma$ 体が570ng/g-dry。幾何平均値は $\alpha$ 体が0.43ng/g-dry、 $\gamma$ 体が0.67ng/g-dry。平成24年度の最大値は $\alpha$ 体が22ng/g-dry、 $\gamma$ 体が55ng/g-dry。幾何平均値では $\alpha$ 体が0.31ng/g-dry、 $\gamma$ 体が0.42ng/g-dryであり、全国の調査と近い結果であった。

続いて異性体別の傾向では、①額田部高橋では90%程度が $\gamma$ 体で $\alpha$ 体は9%程度であった。しかし、その下流に位置する③大城橋中州右では $\alpha$ 体15%で $\gamma$ 体83%、④大城橋中州左では $\alpha$ 体32%、 $\gamma$ 体65%となり $\alpha$ 体の比率が上昇し、 $\gamma$ 体の比率が減少していた。また、濃度が低いながらも検出した⑦⑧⑩では④と同等以上に $\alpha$ 体の比率が大きい結果となった。今回の調査では $\alpha \sim \varepsilon$ の5異性体の測定を行ったが、 $\delta$ 体及び $\varepsilon$ 体は全ての地点で検出しなかった。

## 考 察

大和川水系のHBCD検出状況を見ると、本川では②では検出していないが、③④では検出している。この間で佐保川流末である①を除いて合流する支川につい

表3 各地点底質のHBCD濃度

地点番号	地点名	河川名	採泥日	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD
①	額田部高橋上流	佐保川	2016.1.26	0.90	0.10	8.6
②	川久保橋下流	大和川	2016.1.26	<0.05	<0.05	<0.05
③	大城橋中州右	大和川	2016.1.26	0.73	0.08	3.9
④	大城橋中州左	大和川	2016.1.26	1.9	0.18	3.8
⑤	秋篠川流末	秋篠川	2016.6.27	<0.05	<0.05	<0.05
⑥	番条橋	菩提山川	2016.6.27	<0.05	<0.05	<0.05
⑦	だるま橋	葛下川	2016.6.27	0.05	<0.05	0.07
⑧	高田川流末	高田川	2016.6.27	0.17	<0.05	0.32
⑨	高田川合流前	曾我川	2016.6.27	<0.05	<0.05	0.14
⑩	吐田橋	寺川	2016.6.27	0.06	<0.05	<0.05

$\delta$ 、 $\varepsilon$ 体は検出せず

[ng/g-dry]

ては、高田川・曾我川については⑧⑨のとおり1ng/g-dry未満であり、寺川についても⑩のとおり同様である。今回調査できていない河川もあるが、これらについては過去の水質調査の結果で1ng/L未満であり、これらの支川からHBCDが供給されていることは考えにくい。これらの調査結果から③④で検出されたHBCDの供給源は①から流出した分および①②以降の主な支川以外から供給されたと思われるが、①②の合流点から③④までの間は河川の流が速いため、底質のサンプリングに適した地点が無く測定できなかったため、①以外の供給点については特定が困難であった。一方、①の上流については、⑤と⑥の調査を行ったが、いずれの地点でも検出しなかった。こちらも他の支川流末では底質のサンプリングに適した地点が少ないため、供給源の特定は難しい。

異性体比率については、①で $\gamma$ 体が90%を占めており、水質に近い結果であった。一方③④については $\alpha$ 体の比率が上昇していた。このことについては、環境中でHBCDの各異性体間の比率は $\gamma$ 体が減少して $\alpha$ 体が増加するとの報告があるが、これには代謝や底質への吸着の違い等が考えられるが、①では $\gamma$ 体の比率が高いことから排出源が近いとこのような作用が起きているため、もしくは新たに $\gamma$ 体が供給され続けているために $\gamma$ 体の比率が高いままであると思われる。一方③④まで河川中を移動する間にこのような作用を受けて $\alpha$ 体の比率が上昇したと考えられる。これらのことから、HBCDの排出源は①の直上近くにあると思われる。佐保川の中では①から離れた上流の地点が排出源では無い可能性がある。また、⑦⑧⑩のように濃度

が低いながらも検出した地点についても、 $\alpha$ 体の比率が大きいため、絶対濃度が低いために推定する精度は低いと思われるが、調査地点から離れた地点に排出源がある可能性がある。

## 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に支援・ご教示を頂きましたことを感謝します。

## 文 献

- 1) 製品含有化学物質のリスク評価へキサブプ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) 荒堀康史, 川辺千明, 佐羽俊也:奈良県景観・環境総合センター研究報告, 3, 31-34(2016)
- 3) 荒堀康史, 北村栄治, 佐羽俊也:第51回日本水環境学会年会講演要旨集488(2017)
- 4) 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)
- 5) 市原真紀子, 山本敦史, 角谷直哉:第50回日本水環境学会年会講演要旨集109(2016)
- 6) 羽賀雄紀, 吉識亮介, 中越章博他:第25回環境化学討論会要旨集399-400(2016)
- 7) 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)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課:平成25年度版化学物質と環境401(2013)

