

ISSN 1884 - 1503

財団法人ひょうご環境創造協会  
兵庫県環境研究センター紀要

第3号

BULLETIN  
OF  
THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE  
OF  
ENVIRONMENTAL SCIENCES

No.3 2011

兵庫県環境研究センター紀要第3号

2012.3



財団法人ひょうご環境創造協会  
兵庫県環境研究センター紀要

第3号 目次

ノート

Development and Application of Simultaneous Analytical Method for Perfluorinated Compounds in Waste Samples by LC/MS/MS (LC/MS/MS を用いた廃棄物中における有機フッ素化合物 (PFCs) の 一斉分析法の開発及び適用)	Mihoko YOSHIDA , Shusuke TAKEMINE and Chisato MATSUMURA.....	1
加古川流域陸域起源有機物との比較における播磨灘海域の難分解性有機物に 関する特性評価	仲川直子, 吉田光方子, 金澤良昭, 前川真徳 .....	9
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 ( 1 ) - 成分濃度の季節変動 -	常友大資, 中坪良平, 平木隆年, 島 正之, 余田佳子, 齊藤勝美 .....	16
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 -	中坪良平, 常友大資, 平木隆年, 島 正之, 余田佳子, 齊藤勝美 .....	21
最終処分場における有機フッ素化合物の同族体毎の挙動	山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎 .....	26
資 料		
平成 22 年度の兵庫県における微小粒子状物質 (PM <sub>2.5</sub> ) に係る 常時監視測定結果の考察	常友大資, 中坪良平, 平木隆年 .....	32



BULLETIN OF THE HYOGO PREFECTURAL INSTITUTE OF  
ENVIRONMENTAL SCIENCES

No.3 CONTENTS

**Notes**

- Development and Application of Simultaneous Analytical Method  
for Perfluorinated Compounds in Waste Samples by LC/MS/MS  
Mihoko YOSHIDA, Shusuke TAKEMINE and Chisato MATSUMURA..... 1
- Characteristics of Refractory Organic Matters in Surface Water at the Sea of Harima  
in Comparison with Organic Matters from the Kako River Watershed  
Naoko NAKAGAWA, Mihoko YOSHIDA, Yoshiaki KANAZAWA  
and Masanori MAEKAWA ..... 9
- Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (1)  
– Season variation of components –  
Daisuke TSUNETOMO, Ryouhei NAKATSUBO, Takatoshi HIRAKI, Masayuki SHIMA,  
Yoshiko YODA and Katsumi SAITOH ..... 16
- Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (2)  
– Source characterization of PM<sub>2.5</sub> –  
Ryouhei NAKATSUBO, Daisuke TSUNETOMO, Takatoshi HIRAKI, Masayuki SHIMA,  
Yoshiko YODA and Katsumi SAITOH ..... 21
- Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Final Landfill Site  
Katsuya YAMAMOTO, Shusuke TAKEMINE<sup>1</sup>, Chisato MATSUMURA  
and Jiro EIHO ..... 26
- Report**
- A study on measurement result by air pollution monitoring stations  
for PM<sub>2.5</sub> concentration in Hyogo Prefecture in 2010  
Daisuke TSUNETOMO, Ryouhei NAKATSUBO and Takatoshi HIRAKI..... 32



[Note]

## Development and Application of Simultaneous Analytical Method for Perfluorinated Compounds in Waste Samples by LC/MS/MS

Mihoko YOSHIDA<sup>1</sup>, Shusuke TAKEMINE<sup>2</sup> and Chisato MATSUMURA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan, <sup>2</sup> Environmental Safety Division,

### LC/MS/MS を用いた廃棄物中における有機フッ素化合物 (PFCs) の 一斉分析法の開発及び適用

吉田 光方子<sup>1</sup> 竹峰 秀祐<sup>2</sup> 松村 千里<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県環境研究センター 水質環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27), <sup>2</sup> 安全科学科

The investigation was carried out to establish the simultaneous and high sensitive analysis for the perfluorinated compounds (PFCs) in waste sample.

In pretreatment of the waste, the extraction efficiency of three techniques; accelerated solvent extractor (ASE), soxhlet extraction and ultrasonic extraction were compared and examined. Operation blank test, recovery test spiked with mass labeled PFCs (MPFCs) and content examination in waste sample were experimented for 14 kinds PFCs.

As for the pretreatment method, the ultrasonic extraction method which had shown good results both in the operation blank and isotope spiked recovery tests were adopted. The PFCs in waste were extracted with methanol and separated as well as concentrated with nitrogen-gas and analyzed by LC/MS/MS determination. And the waste was used in solid form. PFCs were detected at retention time between 3.75~7.15 min by the technique which was established in this study. In addition, the chromatogram of waste sample shows that PFCs and isomer were detected at almost the same time without interference. Since the existence ratios of PFCs in various wastes are different, by establishing profile of each waste at different sources, this study will contribute to developing countermeasures that would prevent environmental contamination of PFCs at global level.

#### INTRODUCTION

The fluorochemical compounds such as perfluorooctanoate(PFOA) and perfluorooctane sulfonate(PFOS) are stain and water repellent. It is these superior properties that are widely applied to various fields in the modern society for pursuing comfortable and convenient life styles.

On the other hand, negative properties of PFCs such

as hazardous, persistent and bioaccumulative properties have been concerned<sup>1)</sup>. Thus, in May 9<sup>th</sup>, 2009, the 4<sup>th</sup> Conference of the Parties (COP4) for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants adopted perfluorooctane sulfonate and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS and PFOSF) in Annex B. In addition, these PFOS and PFOSF were designated as a class I specified chemical substances under the Law Concerning the Examination and

Regulation of Manufacture, etc., of Chemical Substances in Japan, and were subject to global regulation. Since the further production and use of these compounds will be strictly controlled, the widespread of the compounds into the environment would be reduced. However, PFCs products have still been widely stocked and used as well as disposed and discharged into our living environment. It is highly likely that the compounds will continue to present ubiquitously in whole society through the various environmental routes and media.

In recent years, many surveys and risk assessment have been carried out with regard to environmental contamination of PFCs in various media including atmosphere and water<sup>2) -9)</sup>. However, little information has been available with regard to the waste generated as a result of anthropogenic activities and transported to waste treatment facilities. PFCs are detected in high concentrations from leachate at some final disposal sites<sup>10) 11)</sup>. Thus, the investigation of PFCs in waste will be an important information source to develop countermeasures for PFCs pollution. In this study, sensitive method by using LC/MS/MS for the determination of PFCs in waste samples was developed and presented.

## MATERIALS AND METHODS

### 1. Target PFCs, Reagents and Reagent preparation

The target substances of the development of our analytical method are 14 compounds. The target PFCs and octanol-water partition coefficient ( $\log K_{ow}$ ) are shown in Table 1. The target PFCs in this study were perfluorocarboxylic acids (PFCAs):10, perfluoro alkyl sulfonates (PFASs): 4 substances and mass-labeled PFCs (MPFCs) were mass-labeled PFCAs (MPFCAs):7, mass-labeled PFASs (MPFASs):2 for surrogate compounds. The former target PFCs used PFAC-MXB as standard substances, and the latter MPFCs used MPFAC-MXA as internal standard substances, these were all commercially available products. The both mixture solutions were manufactured by Wellington Laboratories Inc. The PFOA-<sup>13</sup>C<sub>8</sub> used as internal standard was the product of Cambridge Isotope Laboratories. All compounds were linear chains. Methanol was originally for residual agrochemical analysis use obtained from Wako Junyaku Kogyo (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). No interference of the reagents with the measurement of substances was confirmed. The 100ug/L-standard solution for the calibration curve was prepared with 2000ug/L-PFAC-MXB in methanol.

Table 1 Target compounds (PFCs) and octanol-water partition coefficient ( $\log K_{ow}$ )

	compound	abbreviation	carbon number	structural formula	molecular weight	$\log K_{ow}$
PFCAs	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	5	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	264.0	n.a.
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	6	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	314.1	3.26
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	7	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	364.1	3.82
	Perfluorooctanoic acid	PFOA	8	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	414.1	4.30
	Perfluorononanoic acid	PFNA	9	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	464.1	4.84
	Perfluorodecanoic acid	PFDA	10	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	514.1	5.30
	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	11	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	564.1	5.76
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	12	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	614.1	6.41
	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	13	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	664.1	n.a.
	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	14	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	714.1	n.a.
PFASs	Perfluorobutane sulfonate	PFBS	4	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	300.1	n.a.
	Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	6	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	400.1	n.a.
	Perfluorooctane sulfonate	PFOS	8	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H	500.1	5.25
	Perfluorodecane sulfonate	PFDS	10	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	600.1	n.a.

\*n.a.: not available

Table 2 Characterization of waste samples

Sample No.	1	2	3	4	5	6
water content ratio (%)	37.0	11.1	34.4	0.9	52.3	57.7
pH	6.8	8.0	7.6	7.9	7.4	6.8
appearance	dewatered sludge	sludge	automobile shredder residue	shredded solid residue	sludge	sludge
color	black	white	black	gray	brown	white

## 2. Waste samples

The details of the characteristics of the waste samples such as water content, pH, and appearance are shown in Table 2. The waste samples are dewatered sludge, automobile shredded residues (ASR), incombustible general solid wastes generated from effluent treatment facilities and incinerating process.

## 3. Equipment and instrumentation, LC/MS/MS analytical condition

The solid phase extract cartridge adopted Precep-C agri (short) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). The target measurement substances were passed through the cartridge and adsorbed to the cartridge using a Sep-Pak Concentrator System Controller Plus (Waters) by 10 mL/min. The extraction solution was concentrated in TurboVap LV (Zymark) with nitrogen. Analytical conditions of LC/MS/MS are shown in Table 3. As for the ultrasonic generator, ULTRASONIC AUTOMATIC WASHER (AS ONE Corporation) was used. A model 05PR-22 (Hitachi) was used as the centrifugal separator. DIONEX ASE-200 (DIONEX) was selected for the Accelerated Solvent Extractor (ASE). The pulverized wastes were prepared by vibrating sample mill (TI-100, HEIKO Co.), and sieved with 0.5mm-mesh after drying overnight at 50 degrees Celsius.

## 4. Development of PFCs analysis technique in waste and Examination of the preprocessing method

The following three extraction methods were compared and discussed for sample pretreatment: ASE, soxhlet extraction in Methanol for 12hours and ultrasonic extraction with Methanol. In each

procedure, the operation blank test without interference from the waste and recovery test using real waste samples spiked with 1ng MPFCs were carried out at the same time. In preparing samples, 1ng of MPFCs was spiked to the waste sample as surrogate.

The sample solutions extracted by ASE or soxhlet extraction were concentrated to about 1ml with nitrogen injection. The PFCs adsorbed on the cartridge were then eluted with 2mL methanol. The eluent was concentrated to about 1mL using the TurboVap LV. The pretreated solution extracted by ultrasonic extraction was measured up to 10ml and TurboVap LV. The pretreated solution extracted by ultrasonic extraction was measured up to 10ml and 1mL aliquot of the 10ml extract was taken for determination. Then 1ng of PFOA-<sup>13</sup>C<sub>8</sub> standard solution was spiked as internal standard to the obtained extract, as described above. And 5µL was injected into the LC/MS/MS for determination.

For the measurement of minimum detection limit (MDL), sample 6 which contains little or no PFCs was taken. The waste was spiked with standard mixture methanol solution and adjusted to the final concentration of 2ng/g. The recovery test was repeated for 7 times and the results were used for calculating MDL by using the following equation.

$$MDL = 2 \times s \times t(n-1,0.05)$$

s : standard deviation

t(n-1,0.05) : t value of n-1 degree of freedom, level of significance 5%

Table 3 Analytical condition for PFCs with LC/MS/MS

LC condition							
Instrument	ACQUITY UPLC		(waters)				
Column	UPLC BEH C18		2.1×50mm				
Retention gap Column	UPLC BEH C18		2.1×100mm				
Mobile Phase	A : 10mM Ammonium		Acetate aq B : Acetonitrile				
Gradient	0.0	8.0 min	B: 1 95%				
	8.0	8.1 min	B: 95 1%				
Flow rate	0.3 mL / min						
Column temp.	50						
Injection volume	5µL						
MSMS condition							
Instrument	ACQUITY TQD		(waters)				
Ionization Mode	ESI (-)		Source temp.	120			
Desolvation temp	300		Cappillary voltage	2kV			
Cone gas flow	20 L / hr		Desolvation gas flow	800 L / hr			
Collision gas flow	0.1 mL / min						
MS/MS Data							
	Compound name	Precursor io	Product ion			Cone Voltage	Collision Energy
			Qty.	Idt. 1	Idt. 2		
PFCAs	PFPeA	263.00	219.00			18	9
	PFHxA	313.00	269.00	118.90		18	9
	PFHpA	363.00	318.90	169.00		18	11
	PFOA	413.00	368.90	169.00		18	11
	PFNA	463.00	418.90	169.00		18	13
	PFDA	513.00	468.90	219.00		21	13
	PFUdDA	563.00	518.80	269.00		18	15
	PFDoDA	613.00	568.90	168.90		24	15
	PFTTrDA	663.00	618.80	169.00		24	17
	PFTeDA	713.00	668.70	169.00		24	15
MPFCAs	PFBA - <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	217.00	172.00			15	13
	PFHxA - <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	315.00	270.00			15	11
	PFOA - <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	417.00	371.90			27	11
	PFNA - <sup>13</sup> C <sub>5</sub>	467.00	422.90			24	15
	PFDA - <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	515.00	469.80	219.00		21	14
	PFUdDA - <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	565.00	519.80	269.60		21	17
	PFDoDA - <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	615.00	569.90	269.50		24	14
PFASs	PFBS	299.00	79.90	98.90		51	37
	PFHxS	399.00	79.90	98.90	130.00	57	46
	PFOS	499.00	79.90	98.90	130.00	69	55
	PFDS	599.00	79.90	98.90	79.90	80	67
MPFASs	PFHxS - <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	403.00	83.90	103.00		55	47
	PFOS - <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	503.00	79.90	99.00		65	56

## RESULTS AND DISCUSSION

### 1. Result of the pretreatment procedure

The results of operation blank by using the 3 methods are shown in Fig.1. High concentrations of PFHxA and PFHpA in PFCAs that exceeded 7ng/g-wet were detected by the ASE and soxhlet extraction. The result confirmed cross contamination in the operation process. The concentrations of the other PFCs and those of the PFCs extracted by ultrasonic extraction method were under 1ng/g-wet. The contamination level of PFCs was not as significant as to affect the analysis seriously. The result of the recovery test of the samples from 1 to 4 spiked with 1ng MPFCs is shown in Fig.2. The 3 color bar charts show the average recovery rate. The recovery rate of the MPFHxA and MPFDoA by the ASE, soxhlet extraction, as well as MPFHxS by the ASE were under 60%, while the rest of the recovery rates show no significant differences among the extraction methods. Despite the use of wastes in various forms and properties as target samples, the recovery rates of the samples from 1 to 4 were not significantly affected by the extraction methods used in the study. It is, therefore, concluded that extraction can be performed by either technique without a problem.

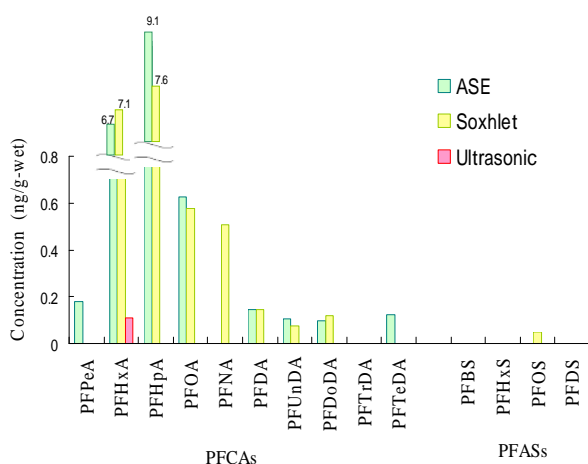


Fig.1 PFCs concentration of operational blank

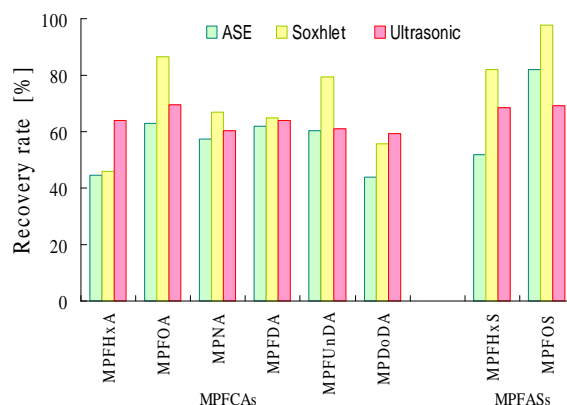


Fig.2 Recovery rate with MPFCs

### 2. Content examination in the waste sample

The results of content in waste sample1-4 with every method to compare extraction efficiency show in Fig.3.

The PFCs content were indicated to be deducted with the content obtained by the operation blank. In ultrasonic extraction method, each sample were analyzed repeatedly 3 times and showed the range of concentration (black bar line), the average (red bar charts). PFCs were detected from all waste samples.

As an example of PFCs analysis, the PFCAs chromatograms of the standard solution (20ng/L) and the sample1 are shown in Fig.4, and the PFASs chromatograms are shown in Fig.5, respectively. In the chromatogram of standard solution (left), PFCAs was detected between 3.75~7.15 min. The chromatograms of waste sample (right) show that PFCAs and isomer were detected almost at the same time without interferences. And the minimum detection limit values of PFCs obtained by ultrasonic extraction method were 1.4 - 3.9ng/g.



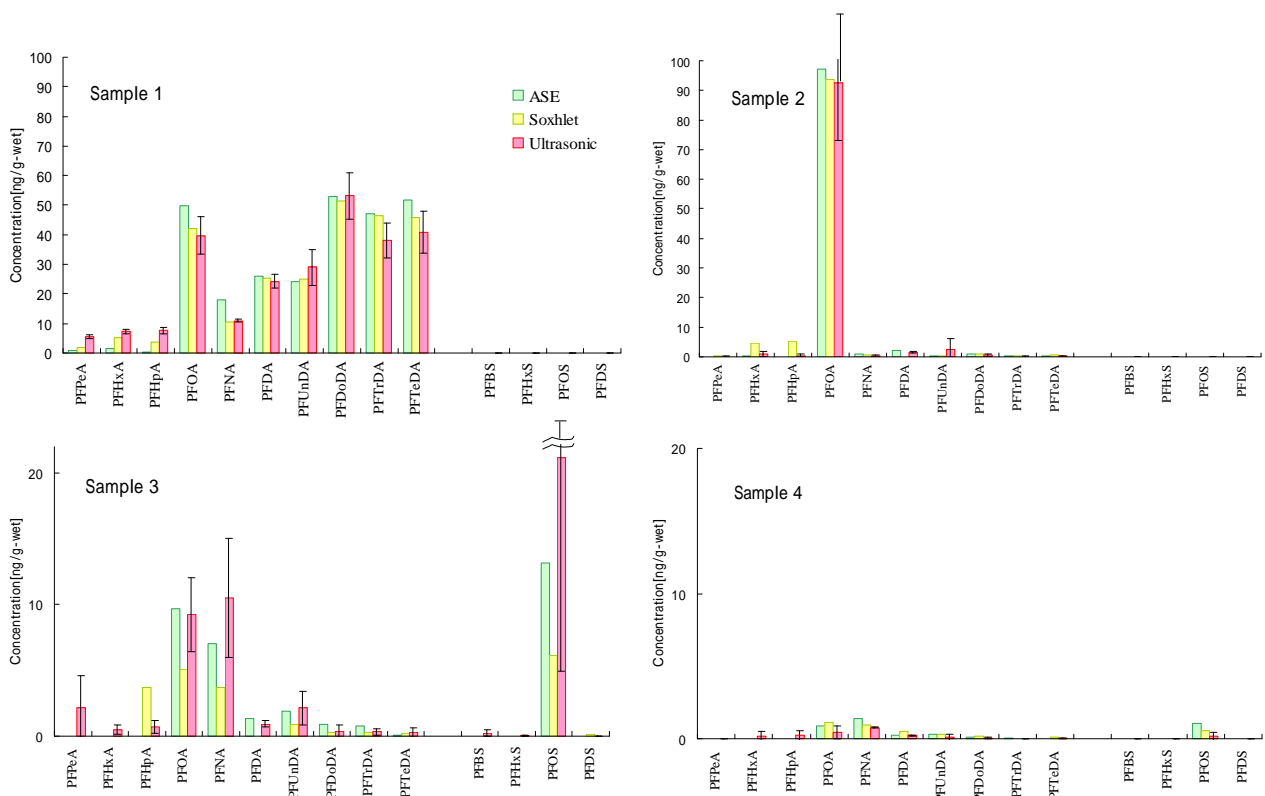


Fig.3 PFCs concentration in waste sample comparing extraction between different 3 methods

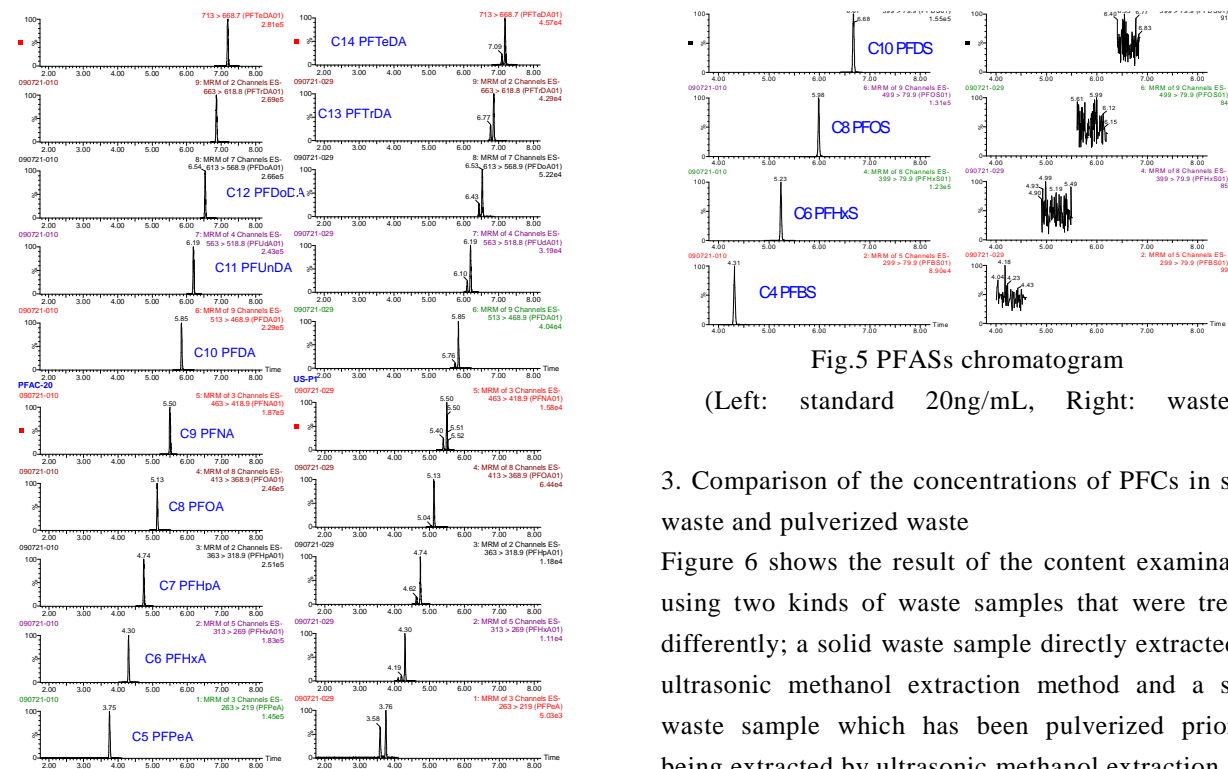


Fig.4 PFCAs chromatogram (Left: standard 20ng/mL, Right: waste sample 1)

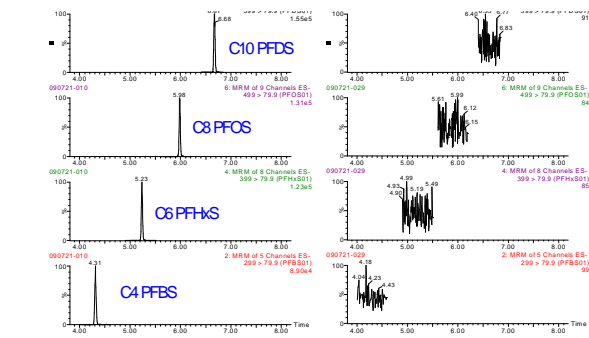


Fig.5 PFASs chromatogram (Left: standard 20ng/mL, Right: waste)

### 3. Comparison of the concentrations of PFCs in solid waste and pulverized waste

Figure 6 shows the result of the content examination using two kinds of waste samples that were treated differently; a solid waste sample directly extracted by ultrasonic methanol extraction method and a solid waste sample which has been pulverized prior to being extracted by ultrasonic methanol extraction method, as an example, sample1 and sample3. The concentrations of PFCs in the solid sample and the pulverized sample were nearly the same for waste sample1 (dewatered sludge). On the other hand, the waste sample3 (ASR) shows higher concentrations of PFCs in the solid state than the pulverized one.

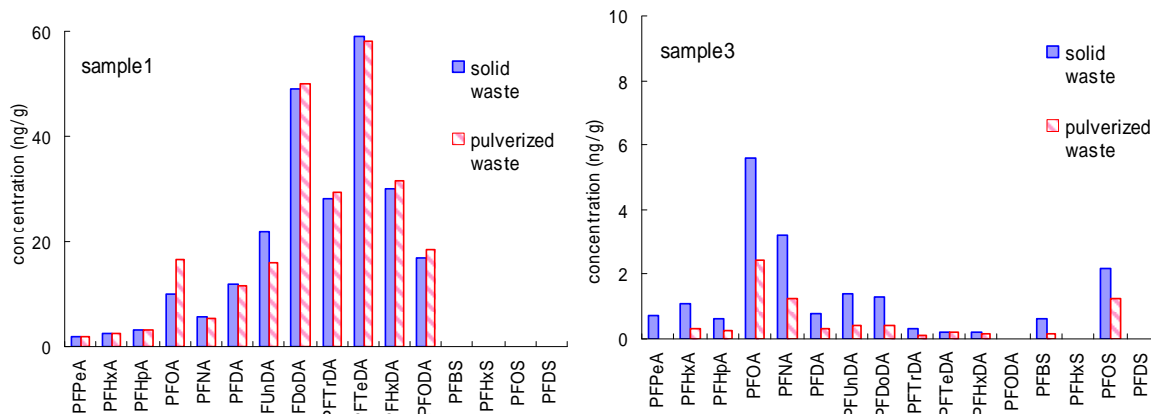


Fig.6 Comparison solid waste with pulverized waste

## CONCLUSIONS

The analysis method for PFCs in waste samples was established.

Ultrasonic extraction method was employed, which gave good results as a pretreatment method, for both operation blank and isotope recovery tests. These analytical procedures are composed by methanol extraction, centrifugation, concentration with nitrogen-gas and determination by LC/MS/MS. And the waste was used in solid form.

PFCs were detected at retention time between 3.75~7.15 min without interferences.

MDL was 1.4 - 3.9ng/g. It was confirmed that this method was applicable for PFCs analysis in waste samples. As the result, the difference existence ratios of PFCs in various wastes was shown, establishing profile of each waste at different sources became possible.

The result indicates that the existence ratios of PFCs in various wastes are different, which leads to the possible establishment of a profile of each waste generated from different sources.

## REFERENCES

1)Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar KS., Loganathan BG, Mohd MA, Olivero J, Van Wouwe N., Ho Yang J.,Aldous K.M. : Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4489-4495(2004)

2)Murakami M., Takizawa S. : Current Status and Future Prospects of Pollution in Water Environments by perfluorinated surfactants, *Journal of Japan Society on Water Environment*, **33(8)**, 103-114 (2010)

3)Harada K., Saito N.,Inoue K., Yoshinaga T., Watanabe T., Sasaki S., Kamiyama S., Koizumi A. : The Influence of Time, Sex and Geographic Factors on Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the Last 25 years, *J. of Occupational Health*, **46**, 141-147(2004)

4)Lien N.P.H., Fujii S., Tanaka S. : PFOS and PFOA contamination in Surface Water and Drinking Water in Kinki Area, The 41<sup>st</sup> Annual Conference of Japan Society on Water Environmental, 497(2007)

5)Sasaki K., Yaegashi K., Saito N. : Perfluorooctane sulfonate(PFOS) and perfluorooctanoate(PFOA), Environmental Monitoring Report 2004: 37-59(2004)

6)Yoshida M., Kobuke Y., Nakano T. : Contamination of PFOA and PFOS in the rivers of Hyogo pref. Japan, *Organohalogen Compounds*,**69**, 2881-2884(2007)

7)Matsumura C., Takemine S., Yoshida M., Nakano T. : Contamination of perfluorinated compounds in water environment of Hyogo prefecture, *18<sup>th</sup> Symposium on Environmental Chemistry Programs and Abstracts*, 592-593 (2009)

8)Matsumura C., Takemine S., Yoshida M., Suzuki M., Yamamoto A., Tsurukawa M., Nakano T. : Contamination of perfluorinated compounds in the river water of Hyogo pref. Japan, *Organohalogen Compounds*,**71**, 2315-2319(2009)

9)Yoshida M., Matsumura C., Takemine S., Okuno T., Nakano T., Yamamoto A., Tokai A., Morioka T. : Risk assessment of PFOA, PFOS and determination of perfluorinated compounds in blood, *Organohalogen Compounds*, **71**, 2605-2608(2009)

10)Yagi M., Yamaji A., Shibutani I. : Tendency of fluorinated organic compounds in the process of leachate disposal of final landfill site, 18<sup>th</sup> *Symposium on Environmental Chemistry Programs and Abstracts*, 558-559 (2009)

11)Kurihara M., Yoshizawa T., Oishi O., Fujimura Y., Kojima H. : Study of PFCs in water treatment of disposal site, 19<sup>th</sup> *Symposium on Environmental Chemistry Programs and Abstracts*, 508-509(2010)

## 要 約

本研究は、廃棄物中において、高感度な PFCs 一斉分析手法を確立するために実施した。廃棄物の前処理法には、ASE、ソックスレー、超音波抽出法の3手法を比較検討した。14種のPFCsについて、操作ブランク試験、同位体を用いた添加回収試験、固形及び粉碎廃棄物を用いた含有量試験などを実施した。

その結果、前処理法としては、操作ブランク、同位体回収試験で良好な結果であった超音波抽出法を採用した。即ち、廃棄物中PFCsは、メタノール抽出、遠心分離、窒素ガスでの濃縮、LC/MS/MSで分析した。また、廃棄物の形状は、固形状のまま用いることとした。本研究で確立した手法で廃棄物の含有量を測定したところ、妨害もなく、保持時間3.75分~7.15分間に検出できることを確認した。様々な廃棄物中のPFCsの存在割合は異なり、排出源の異なる廃棄物ごとのプロファイルを確立することで汚染防止対策に寄与できると期待される。

## [ノート]

# 加古川流域陸域起源有機物との比較における 播磨灘海域の難分解性有機物に関する特性評価

仲川 直子<sup>1</sup> 吉田 光方子<sup>1</sup> 金澤 良昭<sup>1</sup> 前川 真徳<sup>1</sup>

<sup>1</sup>兵庫県環境研究センター 水質環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

## Characteristics of Refractory Organic Matters in Surface Water at the Sea of Harima in Comparison with Organic Matters from the Kako River Watershed

Naoko NAKAGAWA<sup>1</sup>, Mihoko YOSHIDA<sup>1</sup>,  
Yoshiaki KANAZAWA<sup>1</sup> and Masanori MAEKAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,  
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

近年、瀬戸内海では化学的酸素要求量 (COD) の発生負荷量が減少したにもかかわらず、COD に係る環境基準達成率の改善が進まない状況にあり、その原因の一つとして難分解性有機物の存在が懸念されている。

そこで、これまで行ってきた大阪湾における難分解性有機物の特性評価に加え、播磨灘における難分解性有機物の特性を流入する陸域起源有機物との比較において評価するため、播磨灘海域の海面表層水中有機物及び難分解性有機物、さらには、加古川流域の陸域起源有機物を対象として、COD、全有機炭素 (TOC) 及び紫外線吸光度の測定を行うとともに、ゲルクロマトグラフィーを実施し、有機物の構造特性、分子サイズ特性を比較検討した。

### はじめに

瀬戸内海は、高度経済成長による産業活動の拡大に伴い、産業排水や生活排水の負荷による水質汚濁が進行していった。そのため、瀬戸内海の水質改善を目指した総量規制が始まり、有機汚濁負荷量は大幅に減少し、水質汚濁状況や赤潮の発生件数等で改善がみられるようになった。

しかし、瀬戸内海では、未だ有機汚濁の指標である COD に係る環境基準未達成の海域は存在しており、近年では COD の改善が進まない状況にある。

そこで、本研究では、閉鎖性海域の COD の改善が進まない原因の一つとして考えられる難分解性有機物<sup>1)</sup>の実態解明を目的に、これまで行ってきた大阪湾における難分解性有機物の特性評価<sup>1)2)</sup>に

加え、播磨灘海域を対象とした難分解性有機物の特性を把握するために、播磨灘海域の表層水について生分解試験を行い、生分解前後における有機物量や分子サイズ特性の変化について解析するとともに、加古川流域の陸域起源有機物の特性との比較を行うことにより、難分解性有機物の生成メカニズムの解明に繋がる知見を得た。

### 方法

#### 1. 試料採取及び試料調製方法

2011 年夏季に Fig.1 に示す播磨灘海域 5 地点 (S1 ~ S5) の海面表層水を採取するとともに、加古川水系 4 地点 (R1 ~ R4) の河川表層水、ダム湖 (Q2) 及びため池 (Q3) の表層水、水田 (Q1) が

らの放流水, 下水処理場(P1)及び2工場(P2, P3)の排水を採取した。採取した試料は, 保冷した状態で実験室に持ち帰り, 未処理の生試料とガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)によりろ過し, 得られたろ過試料とに分けた。

また, 海面表層水である5地点(S1~S5)の生試料については, 暗所,  $20 \pm 1$  の条件下で通気性を保ち毎分100回転の振とう状態で, 100日間の生分解試験を行った。この生分解試験後の試料は, 採取直後と同様にろ過し, 生試料とろ過試料に分けた。

なお, 100日間生分解試験を行った後残存する有機物は, 今井らの報告<sup>3)4)</sup>に従い, 難分解性有機物とみなし, ろ過試料中に残存する有機物を難分解性溶存有機物とみなした。

## 2. 態別有機物濃度の分析

1において採取及び調製した生試料及びろ過試料について, 化学的酸素要求量COD及び全有機炭素濃度TOCを分析した。

ただし, CODについては, JIS K0102 17<sup>5)</sup>に定める100過マンガン酸カリウムによる酸素消費量により求め, TOCについては, 島津製全有機体炭素計TOC-5000Aを用いたJIS K0102 22.2<sup>6)</sup>に定める燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法により求めた。

なお, ろ過試料から得られた結果は溶存態とし, 生試料から得られた結果から溶存態を差し引いた値を懸濁態とした。

## 3. 紫外線吸光度(UV260)の分析

芳香族化合物や不飽和二重結合を持つ化合物が紫外外部波長250~280nmに大きな吸収を示す<sup>7)</sup>ことから, 日立製分光光度計U-2001により, 光路長5cmの石英セルを用いて, 1において採取及び調製したろ過試料の紫外外部波長260nmにおける吸光度(UV260)について測定した。

ただし, 単位はセル長当たりのミリ吸光度とし, mABS/cmで表現した。

## 4. ゲルクロマトグラフィー

1において採取及び調製したろ過試料の内P3を除くろ過試料についてロータリーエバポレーターを用いて5倍濃縮になるように減圧濃縮を行った。得られた濃縮試料とP3のろ過試料はシリンジフィルター(Whatman GD/X)でろ過処理をし, ゲル

クロマトグラフィー測定用試料とした。

ゲルろ過は, 内径2.5cmのカラムを用いて, 担体としてSephadex G-15を90cmの高さになるように充填し, 亀井らの報告<sup>8)9)</sup>に準拠した方法で実施した。

なお, ゲルクロマトグラフィー測定用試料の添加量は5mLとし, 溶離液は蒸留水を用いて, 自然流下速度で溶出させ, 得られた溶出液を5mLごとに試験管に分取した。分取した溶出液については, それぞれ溶存態有機炭素濃度DOCを測定し, ゲルクロマトグラムを作成した。

ただし, DOCについては, 2に示すTOCと同様の方法により求めた。

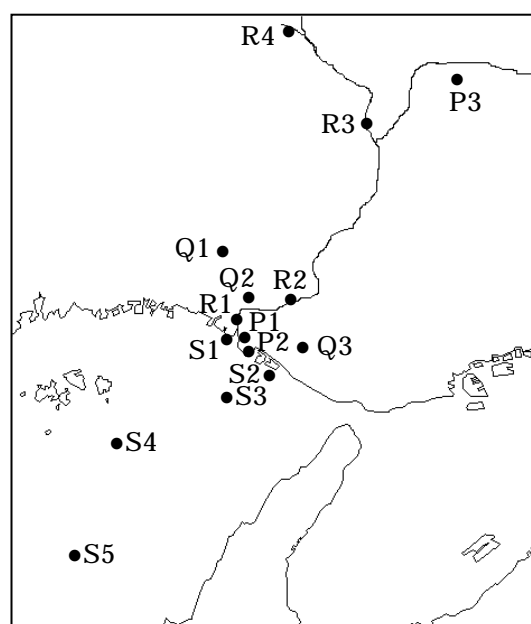


Fig.1 Location of sampling sites

## 結果および考察

### 1. COD及びTOCを指標とした態別有機物量

陸域地点採取試料, 海域地点の生分解前試料(0d)及び100日生分解後試料(100d)のCOD及びTOCの結果を溶存態と懸濁態に区分して, Fig.2に, TOCに対するCODの割合をFig.3に示すとともに, 海域5地点における生分解試験前の0日目の有機物濃度に対する100日生分解試験後の有機物濃度の割合をCOD及びTOC別にTable 1に示す。

なお, CODの単位はTOCと同じとするため, 酸素濃度を炭素濃度に換算〔 $COD(mgC/L) = (12/32) \times COD(mgO_2/L)$ 〕して表記している。

Fig.2より, ダム湖(Q2)を除く陸域試料に比

べて、生分解前の海域試料 S1(0d) ~ S5(0d)は、懸濁態の占める割合が高いことが分かった。一方、100 日生分解後の海域試料 S1(100d) ~ S5(100d)は溶存態の占める割合が高く、いずれも 80%以上が溶存態であることが分かった。そのため、海面表層水中には、生分解を受けやすい懸濁態の有機物が存在していると考えられ、比較的生分解を受けやすいと考えられる植物プランクトンが懸濁態有機物として多く含まれていたと推察された。

また、この 100 日間の生分解後に残存する有機物である難分解性有機物の 80%以上が溶存態であるという結果は大阪湾における難分解性有機物の特性<sup>1)</sup>と一致した。

次に、Fig.3 より、COD/TOC の値を比較すると、ため池(Q3)において最も高い値を示し、次いで、ダム湖(Q2)、下水処理場(P1)、河口域(R1)、工場(P2)が高く、海域試料 S1(0d) ~ S5(0d) はいずれも陸域試料より低い値となった。そのため、海面表層水は陸水に比べ、酸化を受け COD 値として評価される有機物の全有機物に占める存比率が低いことが示された。また、100 日生分解後の海域試料 S1(100d) ~ S5(100d)では、いずれも生分解前の海域試料 S1(0d) ~ S5(0d)に比べて COD/TOC の値が低くなっており、生分解前の有機物に比べて生分解後に残存する難分解性有機物は、酸化を受け COD 値として評価される有機物の含まれる割合が小さいことが分かった。

さらに、Table 1 に示される 100 日生分解後に残存する有機物の割合を TOC, COD 別に見ると、COD を指標とした場合の方が TOC を指標とした場合に比べて低い値となった。これらのことより、有機物量を COD 値で評価した場合、有機物量を TOC 値で評価した場合に比べて生分解を受けて減少する有機物の割合を大きく表してしまうことが示唆された。

一方、TOC を指標とした場合のみで 100 日生分解後の残存率をみると、いずれの地点においても残存率は 50%以上であることが分かった。そのため、播磨灘海域では、海面表層水中の有機物は炭

Table 1 Ratio of COD and TOC after a 100 - day incubation to COD and TOC before incubation

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5
TOC (100d)/TOC(0d)	0.55	0.62	0.64	0.58	0.76
COD (100d)/COD(0d)	0.44	0.48	0.56	0.35	0.48

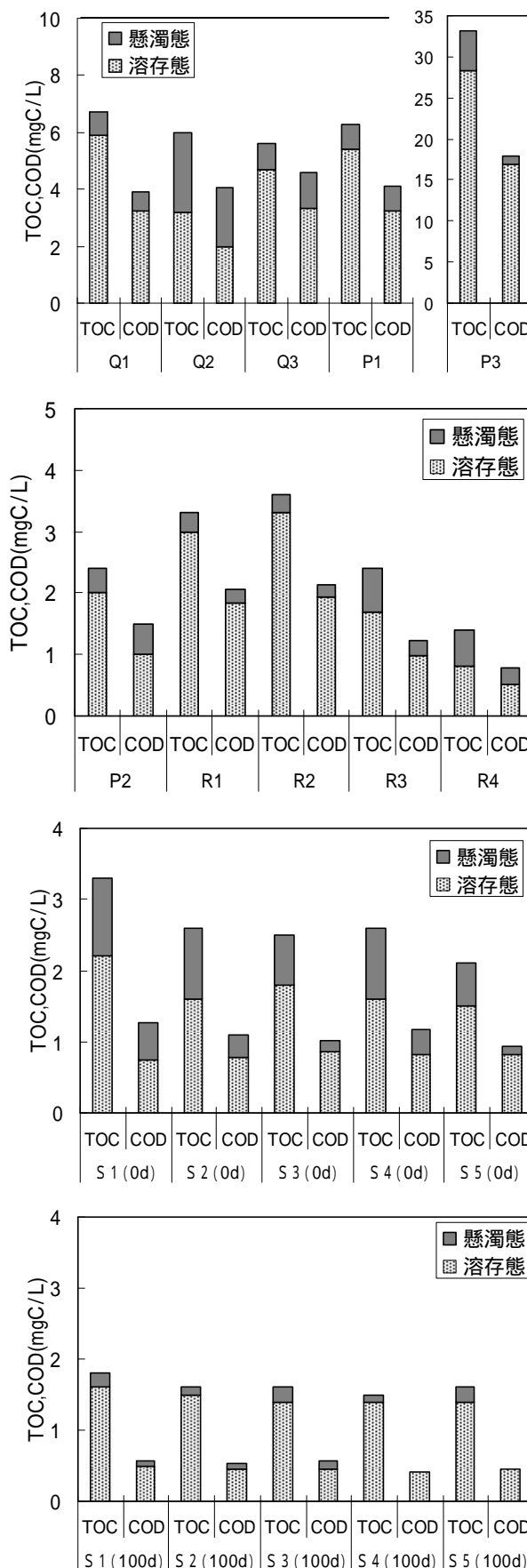


Fig.2 Suspended and Dissolved COD and TOC

素換算で50%以上が難分解性有機物であることが示され、100日生分解試験後に残存する難分解性有機物の割合が炭素換算で50%以上であった大阪湾<sup>1)</sup>と同様の結果が得られた。

次に、これらのTOCにおける残存率を地点毎に比較すると、Fig.2に示される生分解前の海域試料S1(0d)～S5(0d)におけるTOC値から、TOC値が低い地点ほど残存率は高くなるのが分かり、播磨灘海域では、有機物濃度の低い地点ほど有機物中に含まれる難分解性有機物の割合が高くなる傾向が認められた。

## 2. 溶存態有機炭素濃度 DOC に対する UV260 の比 (UV260/DOC) による溶存有機物の構造特性

陸域地点のろ過試料、海域地点の生分解前のろ過試料(0d)及び100日生分解後のろ過試料(100d)におけるDOC、UV260及びUV260/DOCをTable 2に示す。

Table 2より、河川R1～R4におけるUV260/DOCは、22～25(mABS/cm/(mg/L))という結果になり、UV260/DOCの値が20～30(mABS/cm/(mg/L))の範囲に入る河川の割合が高いという報告<sup>10)</sup>と一致した。また、最も上流に位置するR4と水田(Q1)においてUV260/DOCは高い値を示しており、土壤腐植物質を多く含む森林流出水のUV260/DOCが30(mABS/cm/(mg/L))前後と高くなるという知見<sup>10)</sup>から、河川上流域において森林等から流出する土壤腐植物質が多く含まれていることと水田に土壤腐植物質由来の有機物が多く含まれていることが伺えた。

さらに、工場(P2)の試料は、他の陸域試料よりUV260/DOCの値が低く、海域試料S1(0d)～S5(0d)の試料と同程度となっていたが、これは、外来性由来の有機物に比べて内部生産由来の有機物の方がDOCに対するUV260の比が低いという報告<sup>10)</sup>があることから、陸域からの影響より海水中に含まれる植物プランクトンの影響が大きかったためと考えられた。

次に、生分解前の海域試料S1(0d)～S5(0d)のと100日生分解後の海域試料S1(100d)～S5(100d)を比較すると、比較的DOCの値が高いS1は、生分解を受けることによりUV260/DOCの値が高くなったが、その他の地点では逆にUV260/DOCの値が低くなるのが分かった。このことより、DOC値の高い沿岸域では、芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持っていない溶存有機物で比較的分解を受けや

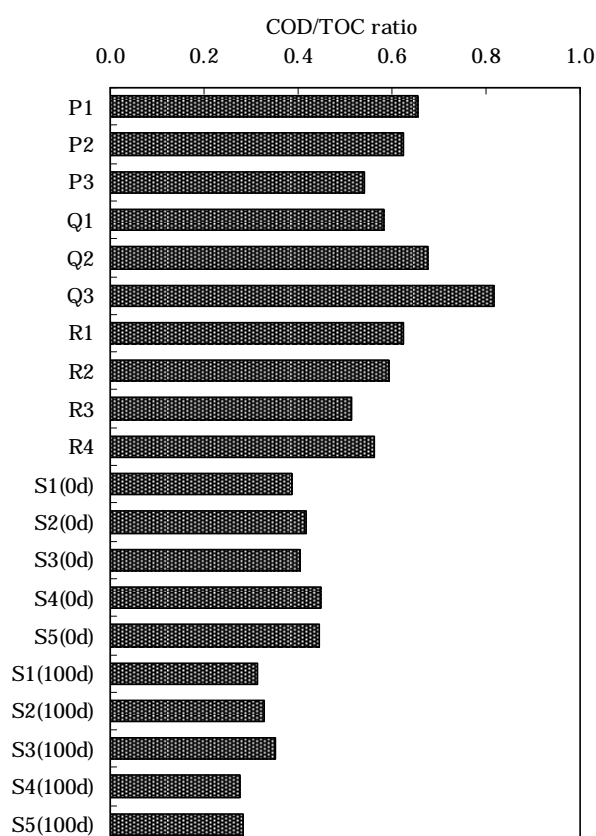


Fig.3 COD ratio for TOC

Table 2 DOC, UV absorbance at 260nm and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC

Sample No	DOC (mg/L)	UV260 (mABS/cm)	UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))
P1	5.4	104	19.3
P2	2.0	32	16.2
P3	28.3	606	21.4
Q1	5.9	153	25.9
Q2	3.2	56	17.6
Q3	4.7	98	20.8
R1	3.0	66	22.1
R2	3.3	76	22.9
R3	1.7	37	21.9
R4	0.8	20	25.0
S1(0d)	2.2	39	17.8
S2(0d)	1.6	24	14.8
S3(0d)	1.8	27	14.9
S4(0d)	1.6	28	17.4
S5(0d)	1.5	28	18.4
S1(100d)	1.6	29	18.1
S2(100d)	1.5	18	12.3
S3(100d)	1.4	20	14.4
S4(100d)	1.4	18	13.1
S5(100d)	1.4	17	12.4

すい有機物が多く存在するが、他の地点では、溶存有機物中に含まれる芳香族や不飽和二重結合等の官能基の部分の方が生分解を受けやすいことが推察された。

### 3. ゲルクロマトグラフィーによる溶存有機物の分子量分布特性

陸域地点のろ過試料、海域地点の生分解前のろ過試料(0d)及び100日生分解後のろ過試料(100d)を用いて実施したゲルクロマトグラフィーにより得られたゲルクロマトグラムをFig.4に示す。

なお、本研究に使用したSephadex G-15は分画可能範囲が分子量1,500以下である<sup>11)</sup>ため、分子量20,000,000のBlue Dextranの溶出位置であったFraction No.34をみかけの分子量1500以上の位置とし、分子量1,355のVitamin B12の溶出位置であったFraction No.55をみかけの分子量1,355とした。

Fig.4より、みかけの分子量1500以上の高分子量域に最大値を示すピークが認められたのは水田(Q1)、河川上流側(R3, R4)であり、これらはTable 2においてUV260/DOCの値も高かったことから、河川上流域と水田には土壤腐植物質を多く含んでいるために高分子量域に最大値を示すピークが現れたと考えられた。また、河口域に位置するR1を除いた陸域試料は、その大部分がみかけの分子量1355以上の範囲にピークが現れており、陸域起源の溶存有機物は低分子量域にはほとんど分布しないことが分かった。さらに、河川R1~R4を比較すると、上流から下流にいくに従い、ピークの位置が高分子量側から低分子量側へと変化することが分かった。このことから、河川水に含まれる溶存有機物は上流から下流に向かって、分子量が小さくなっていくことが示唆された。

一方、海域試料S1(0d)~S5(0d)では、みかけの分子量1500以上の高分子量域に小さなピークが認められたものの、最大を示すピークはみかけの分子量1355~1500の間とみかけの分子量1355以下の低分子量域であったため、高分子量域に分布する陸域起源の溶存有機物は海面表層水中にはほとんど存在しないことが分かった。また、みかけの分子量1355~1500の間に示されるピークの位置はダム湖(Q2)とため池(Q3)において示されるピークの位置と類似していたため、海水、淡水にかかわらず閉鎖性水域では、この位置にピークを示す溶存有機物が存在すると推察された。

次に、生分解前の海域試料S1(0d)~S5(0d)と100日生分解後の海域試料S1(100d)~S5(100d)を比較すると、みかけの分子量1355以上の位置に認められるピークは100日生分解後に大きな減少は認められず、みかけの分子量1355以下の低分子量域の位置に認められるピークは100日生分解後に大きく減少することが分かった。一方、大阪湾海面表層水では、100日間の生分解による低分子量域のピークの減少がほとんど認められず<sup>2)</sup>、植物プランクトン由来の溶存有機物では、低分子量域のピークが100日生分解後に減少していた<sup>12)</sup>ことから、播磨灘海域において低分子量域に分布する溶存有機物は植物プランクトン由来の有機物である可能性が高いと考えられた。

さらに、100日生分解後の海域試料S1(100d)~S5(100d)に共通して認められるピークの位置は、みかけの分子量1355~1500の間と低分子量域であり、これは大阪湾における難分解性溶存有機物が示すピークの位置<sup>2)</sup>と一致していたため、海域に係わらず、海面表層水中に存在する難分解性溶存有機物はみかけの分子量1355~1500の間と低分子量域に分布すると考えられた。

## 結 論

本研究では、播磨灘の海面表層水中難分解性有機物の特性を把握するため、生分解特性、構造特性及び分子サイズ特性について、加古川流域の陸域起源有機物との比較をしながら解析を行い、さらに、大阪湾における難分解性有機物の特性との相違について検討した。

その結果、播磨灘海域における難分解性有機物の特性の一部が大阪湾海域における難分解性有機物の特性と一致していることが認められた他、陸域起源有機物と海域中有機物では多くの点で特性が異なること等が示された。本研究からは、陸域起源有機物を与える海域有機物への影響を明確に示すことができなかったが、今後は、陸域起源有機物が海域中で生分解を受ける過程についての分析を加え、陸域起源有機物が海域中難分解性有機物の生成に及ぼす影響についてさらに検討していくこととする。



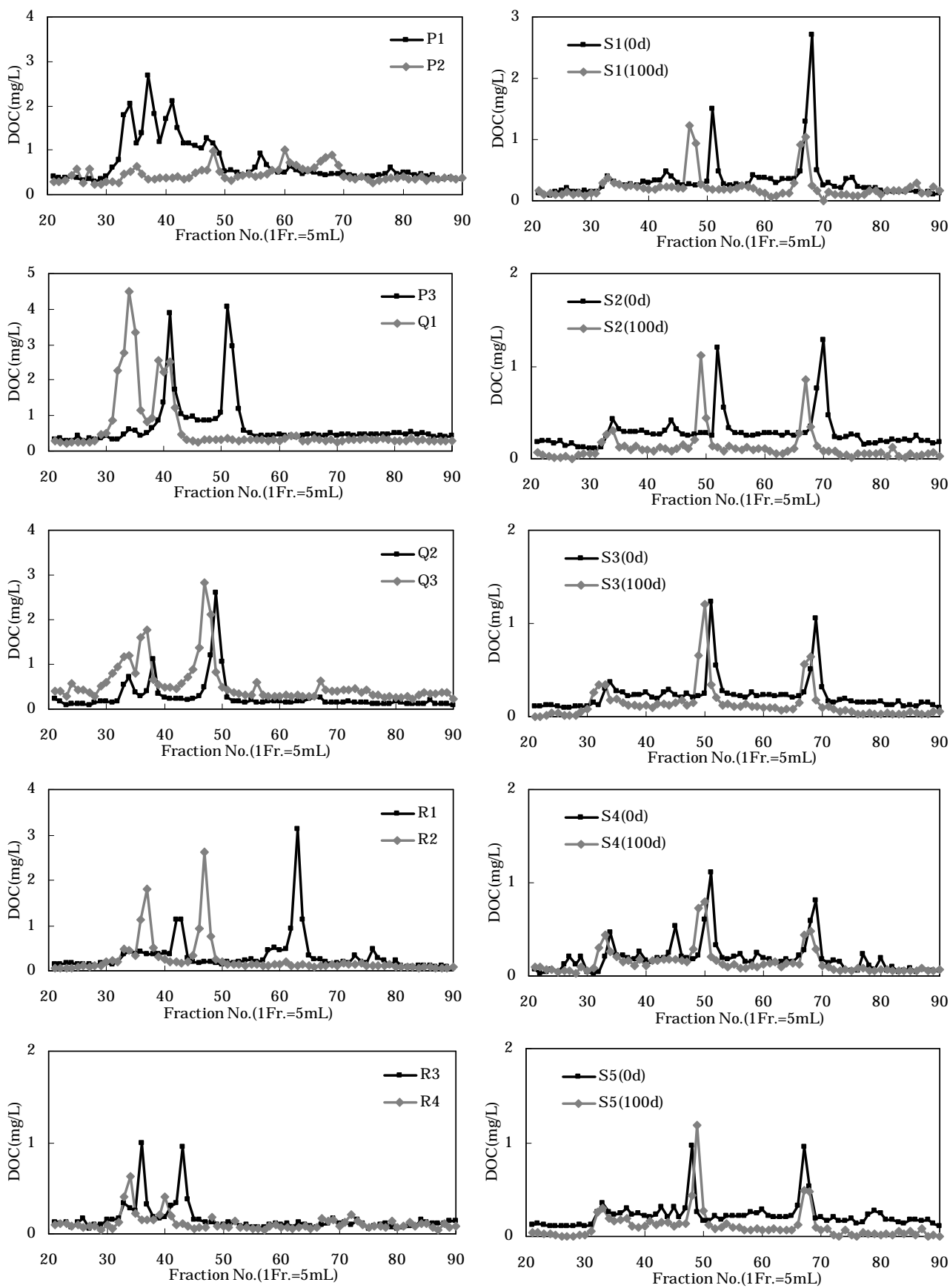


Fig.4 Gel chromatograms with Sephadex G-15

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料採取にご協力を頂きました関係機関、関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

また、本研究は大阪湾広域臨海環境整備センターによる「大阪湾圏域の海域環境再生・創造に関する研究助成制度」の助成を受けました。

ここに記して謝意を表します。

## 文 献

- 1) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 大阪湾表層水中有機物の生分解前後における特性変化について. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 25-30(2010)
- 2) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性溶存有機物の構造特性及び分子量分布特性について. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 31-36(2010)
- 3) 今井章雄: 難分解性溶存有機物. 環境儀, (13), 4-5, 独立行政法人国立環境研究所発行, 茨城県(2004)
- 4) 今井章雄: 湖沼トレンドモニタリングでみる難分解性有機物の特性と動態. 地球環境研究センターニュース, 14(7), 11-14(2003)
- 5) 日本規格協会: 工場排水試験方法JIS K 0102, 42-44, 日本規格協会発行, 東京(1998)
- 6) 日本規格協会: 工場排水試験方法JIS K 0102, 57, 日本規格協会発行, 東京(1998)
- 7) 矢部禎昭: COD 及び排出量の測定技術. 用水と廃水, 22(10), 11-19(1980)
- 8) 亀井翼, 丹保憲仁: 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー. 水道協会雑誌, (519), 24-41(1977)
- 9) 丹保憲仁, 亀井翼: マトリックスによる都市水代謝の水質評価. 水道協会雑誌(502), 2-24(1976)
- 10) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明: 湖水溶存有機物の紫外線吸光度:DOC 比の特性とそれの水質管理への利用. 水環境学会誌, 20(6), 397-403(1997)
- 11) Sephadex: gel filtration in theory and practice, Pharmacia Fine Chemicals, 8
- 12) 仲川直子, 金澤良昭, 宮原一隆, 上村育代, 梅本諭: 珪藻類を対象とした植物プランクトン由来の難分解性溶存有機物に関する特性評価. 兵庫

## Abstract

The existence of the refractory organic matters (ROM) have been pointed out as reason that the Seto Inland Sea has the problem that the chemical oxygen demand (COD) values have remained at the same level.

In comparison with the organic matters from the Kako River watershed, the ROM in surface water at the Sea of Harima were examined by total organic carbon, COD, UV absorbance, and analysis of molecular weight by gel chromatography.

These results suggested that COD was not suitable as the index for evaluation of the ROM, and the ROM in sea area had the same molecular weights.

## [ノート]

# 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（１） - 成分濃度の季節変動 -

常友 大資<sup>1</sup>，中坪 良平<sup>1</sup>，平木 隆年<sup>1</sup>，  
島 正之<sup>2</sup>，余田 佳子<sup>2</sup>，齊藤勝美<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県環境研究センター 大気環境科（〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27）

<sup>2</sup> 兵庫医科大学 公衆衛生学（〒663-8501 西宮市武庫川町 1-1）

<sup>3</sup> 環境計測株式会社（〒612-8419 京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84）

## Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (1) - Season variation of components -

Daisuke TSUNETOMO<sup>1</sup>, Ryouhei NAKATSUBO<sup>1</sup>, Takatoshi HIRAKI<sup>1</sup>,  
Masayuki SHIMA<sup>2</sup>, Yoshiko YODA<sup>2</sup> and Katsumi SAITOH<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,

3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

<sup>2</sup> Department of Public Health, Hyogo College of Medicine,

1-1, Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

<sup>3</sup> Eco Analysis Corporation,

84, Takeda-kita Mitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto, Kyoto 612-8419, Japan

兵庫県における PM<sub>2.5</sub> 濃度の変動要因に関する情報を得ることを目的とし、2010年7月から2011年5月までの1年間4季節、兵庫県姫路市において粒子状物質（PM<sub>10<</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>）及びガス状物質（HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HONO）の測定を各季20日間実施した。また、粒子状物質については質量濃度及び主要成分（炭素成分、イオン成分、無機元素成分）の分析を行った。その結果、PM<sub>2.5</sub> 中の主要成分の割合は、全期間において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が最も高く、次いで OC が高かった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度変動が大きいのに対し、OC の濃度変動は小さく、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の高濃度時には SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が大半を占めるが、低濃度時には OC が大半を占めていた。また、PM<sub>2.5</sub> 成分濃度の OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 及び大気中総イオン濃度の T-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, T-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, T-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は全期間において PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と相関が高く、通年で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

### はじめに

平成21年9月9日、環境省は空気動力学径が2.5 μmより大きい粒径の粒子を50%の割合で除去した大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）以下同様に粒径の差

異によって粒子状物質をPM<sub>10<</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>に分類する)の環境基準を告示し、1年平均値が15 μg/m<sup>3</sup>以下であり、かつ、1日平均値が35 μg/m<sup>3</sup>以下であることとしている<sup>1)</sup>。また、測定方法を濾過捕集による質量濃度測定方法（濾過捕集法）又は

この方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機による方法（自動測定法）としている。

現在、大気汚染防止法に基づき地方自治体による常時監視体制の整備が進められているところであるが、これまでに環境省等が実施したPM<sub>2.5</sub>の測定結果<sup>2)</sup>より、我が国の都市部におけるPM<sub>2.5</sub>の質量濃度は全国的に環境基準を上回ると予想されている。

PM<sub>2.5</sub>の低減対策を検討する上では、質量濃度だけでなく成分濃度の把握が重要であり、そのためには濾過捕集法によるPM<sub>2.5</sub>の測定が必要である。濾過捕集法によるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と成分濃度の測定に関する日本国内での報告例は、名古屋市での測定<sup>3)</sup>や、埼玉県での測定<sup>4)5)</sup>、環境省の調査報告<sup>2)</sup>等があるが、未だ少ないのが現状である。

当センターにおいても、中坪ら<sup>6)7)8)</sup>がPM<sub>2.5</sub>と同時にPM<sub>10-2.5</sub>の質量濃度及び主要成分濃度を2週間程度の平均濃度で把握することを目的とした兵庫県（神戸市須磨区、芦屋市、姫路市）におけるモニタリング調査について報告してきたが、PM<sub>2.5</sub>の質量濃度及び主要成分濃度の日平均値を通年で季節別に測定した報告はなかった。

また、熊谷ら<sup>9)</sup>は、関東平野内陸部では光化学反応に起因すると推察される二次生成粒子の濃度増加によって微小粒子濃度が増加することを報告しており、PM<sub>2.5</sub>の高濃度要因や発生源を把握する上では、質量濃度や主要成分濃度だけでなく、二次生成粒子の前駆ガス状物質の把握も重要となる。

本報告では、兵庫県姫路市においてPM<sub>2.5</sub>をはじめとする粒子状物質と同時にガス状物質を測定し、PM<sub>2.5</sub>質量濃度の高濃度及び低濃度時の主要成分を把握すると共に、PM<sub>2.5</sub>の濃度変動要因を考察した。

## 方 法

### 2.1 測定地点及び期間

測定は、兵庫県の姫路市飾磨市民センター屋上（北緯34.80度、東経134.68度、地上高約30m）で、夏季（2010年7月30日～8月18日）、秋季（同年10月21日～11月9日）、冬季（2011年1月11日～30日）、春季（同年5月10日～29日）において、夏季のみ午前9時30分から翌午前9時30分まで、夏季以外は午前10時00分から翌午前10時00分までの24時間周期で実施した。

### 2.2 試料の採取方法

粒子状物質は、東京ダイレック社製マルチノズルカスケードインパクトを装着したNILUフォルダ及び10ライングローバルサンブラ（マスフローコントローラー付、フィルタ別に2台使用）を用いて、流速10.0L/minで、PM<sub>10<</sub>、PM<sub>10-2.5</sub>、PM<sub>2.5</sub>に分級し、捕集した。

フィルタは、47mm 及び47×20mm のPTFEフィルタ（PALL社製サポートリング付Teflo）及び石英繊維フィルタ（PALL社製2500QAT-UP）を使用した。

ガス状物質は、フィルタパック法（5段ろ紙）により粒子状物質を捕集するPTFEフィルタの後段に連結することで、HCl、HNO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、HONOを捕集した。

### 2.3 質量濃度及び成分濃度の測定方法

捕集前後のPTFEフィルタは、環境省が定める標準測定法<sup>10)</sup>であるフィルタ法に準じ、相対湿度約35%に調整したデシケーターに24時間以上静置した後、温度21.5±1.5℃、相対湿度35±5%に調整した秤量室内にて、Sartorius社製ウルトラマイクロ天秤SE2-F（秤量下限0.1µg）を用いて秤量した。

炭素成分（有機炭素OC、元素炭素EC）は、熱分離光学補正法（IMPROVE法）により、Sunset Laboratory社製カーボンアナライザーを用いて分析した。

イオン成分（Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）は、イオンクロマトグラフ法により、DIONEX社製ICS-2100を用いて分析した。

無機元素成分（Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Sb、Pb）は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）によりThermo社製Xシリーズ2を用いて分析した。

## 結果および考察

### 3.1 質量濃度の測定結果

Fig.1に、粒子状物質質量濃度（日平均）の推移を粒径別に示し、Table 1に、粒子状物質質量濃度（日平均）の平均値、最大値及び最小値を粒径別、期間別に示した。全期間における平均値は、PM<sub>2.5</sub>が最も高く17.0µg/m<sup>3</sup>、次いでPM<sub>10-2.5</sub>が10.3µg/m<sup>3</sup>、PM<sub>10<</sub>が7.6µg/m<sup>3</sup>となった。日平均値が最大を示したのは、全粒径において、春季の神戸において黄砂が観測された2011年5月13日であり<sup>11)</sup>、PM<sub>10-2.5</sub>が最も高く64.7µg/m<sup>3</sup>、次いでPM<sub>2.5</sub>が49.8µg/m<sup>3</sup>、

PM<sub>10<</sub>が28.0 μg/m<sup>3</sup>となった。

黄砂観測日を除くと、全期間においてPM<sub>2.5</sub>の濃度変動が最も大きく、大気中の全粒子状物質の濃度変動に及ぼす影響が大きかった。また、PM<sub>2.5</sub>が高濃度を示した場合でも他の粒径が高濃度を示すとは限らず、粒径毎に濃度変動の要因が異なる可能性が示唆された。

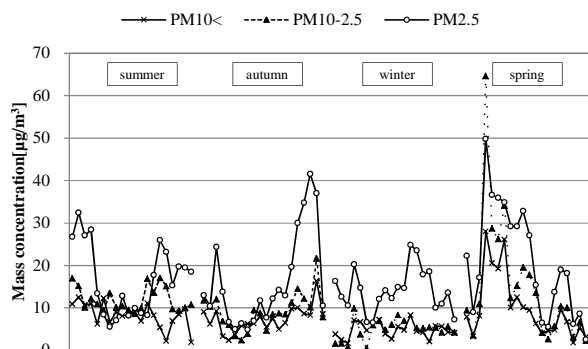


Fig.1 Variations of daily mean mass concentration of particulate

Table 1 Daily mean, maximum, minimum mass concentration of particulate

	Mean			Max.			Min.		
	PM <sub>10&lt;</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10&lt;</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10&lt;</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
summer	8.3	12.0	16.9	12.5	17.1	32.4	1.9	8.6	5.6
autumn	7.3	9.2	16.2	16.4	21.7	41.6	2.4	2.4	4.9
winter	4.7	4.9	14.1	8.3	9.9	24.8	1.7	0.4	6.6
spring	10.1	15.1	21.0	28.0	64.7	49.8	1.8	2.3	2.6
spring*	9.2	12.4	19.5	26.1	34.1	36.6	1.8	2.3	2.6
all seasons	7.6	10.3	17.0	28.0	64.7	49.8	1.7	0.4	2.6

\*spring\* excludes observational day of yellow sand.

### 3.2 PM<sub>2.5</sub>成分濃度の測定結果

Fig.2に、PM<sub>2.5</sub>成分濃度の日平均値の積み上げグラフを期間別に示し、各期間における各成分の平均割合を円グラフで示した。全期間において、炭素成分及びイオン成分がPM<sub>2.5</sub>質量濃度の大半を占

めており、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が最も高く、次いでOCの割合が高かった。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度変動が大きいのに対し、OCの濃度変動は小さく、PM<sub>2.5</sub>質量濃度の高濃度時にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が大半を占める一方で、低濃度時にはOCが大半を占めていた。

夏季においては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が平均で28.8%を占め、全期間を通じて最も高かった。一方、冬季においては、半揮発性のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が高くなり、平均で11.3%を占め、全期間を通じて最も高かった。日平均値が最大を示した黄砂観測日においては、炭素成分、イオン成分及び無機元素成分の割合の合計が32.8%と低く、黄砂に含まれるPM<sub>2.5</sub>の主要成分はこれら以外の成分であることが示唆された。

### 3.3 PM<sub>2.5</sub>質量濃度と他成分の相関

Table 2に、PM<sub>2.5</sub>質量濃度と(1)PM<sub>2.5</sub>成分濃度及び(2)ガス状物質濃度、(3)大気中総イオン濃度(全粒径の粒子状物質中のイオン成分とガス状物質濃度の合計)との相関係数を示した。

(1)PM<sub>2.5</sub>成分濃度については、OC及びK<sup>+</sup>が全期間において0.8以上、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が春季以外において0.9以上、春季についても黄砂観測日を除くと0.8以上となることから、これらは通年でPM<sub>2.5</sub>質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

(2)ガス状物質濃度については、HNO<sub>3</sub>が冬季及び春季で0.8未満、SO<sub>2</sub>が夏季で、NH<sub>3</sub>が全期間で0.7未満であることから、これらは季節によってはPM<sub>2.5</sub>質量濃度の支配要因になっていないと考えられた。

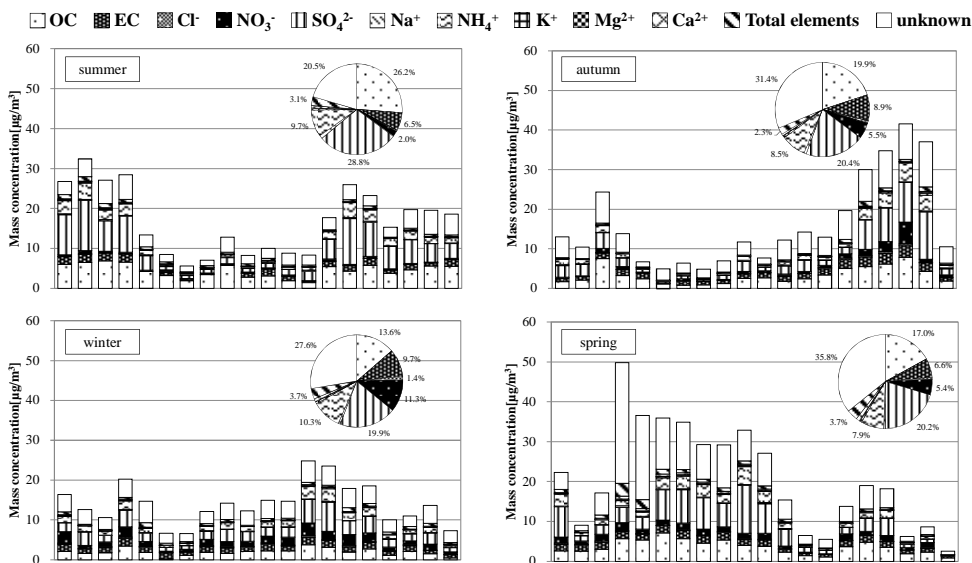


Fig.2 Variations of daily mean component concentration of PM<sub>2.5</sub>

Table 2 Coefficient of correlation between mass concentration of PM<sub>2.5</sub> and component concentration of PM<sub>2.5</sub>, gas concentration, total concentration of atmospheric ion

	(1) Component concentration of PM <sub>2.5</sub>										(2) Gas concentration					(3) Total concentration of atmospheric ion			
	OC	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCl	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HONO	T-Cl <sup>-</sup>	T-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	T-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	T-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
summer	<b>0.85</b>	<b>0.77</b>	<i>-0.50</i>	<i>0.51</i>	<b>0.95</b>	<i>0.23</i>	<b>0.95</b>	<b>0.88</b>	<b>0.65</b>	<i>0.23</i>	<b>0.71</b>	<b>0.86</b>	<i>0.54</i>	<i>0.48</i>	-	<i>-0.44</i>	<b>0.95</b>	<b>0.84</b>	<b>0.93</b>
autumn	<b>0.87</b>	<b>0.87</b>	<b>0.65</b>	<b>0.80</b>	<b>0.95</b>	<i>0.21</i>	<b>0.97</b>	<b>0.89</b>	<i>0.55</i>	<b>0.77</b>	<b>0.66</b>	<b>0.86</b>	<b>0.88</b>	<i>0.50</i>	<b>0.84</b>	<i>-0.16</i>	<b>0.99</b>	<b>0.93</b>	<b>0.95</b>
winter	<b>0.92</b>	<b>0.68</b>	<b>0.63</b>	<b>0.88</b>	<b>0.92</b>	<i>0.19</i>	<b>0.96</b>	<b>0.87</b>	<b>0.88</b>	<b>0.65</b>	<b>0.61</b>	<i>0.56</i>	<b>0.71</b>	<i>0.11</i>	<i>0.50</i>	<i>-0.03</i>	<b>0.85</b>	<b>0.85</b>	<b>0.85</b>
spring	<b>0.88</b>	<b>0.74</b>	<i>0.35</i>	<b>0.72</b>	<b>0.69</b>	<b>0.85</b>	<b>0.66</b>	<b>0.93</b>	<b>0.94</b>	<b>0.96</b>	<i>0.41</i>	<i>0.27</i>	<b>0.72</b>	<b>0.65</b>	<i>0.42</i>	<b>0.76</b>	<b>0.89</b>	<b>0.78</b>	<b>0.85</b>
spring*	<b>0.89</b>	<b>0.78</b>	<i>0.24</i>	<b>0.66</b>	<b>0.82</b>	<b>0.79</b>	<b>0.81</b>	<b>0.95</b>	<b>0.92</b>	<b>0.95</b>	<i>0.43</i>	<i>0.39</i>	<b>0.70</b>	<i>0.55</i>	<i>0.47</i>	<b>0.64</b>	<b>0.86</b>	<b>0.81</b>	<b>0.88</b>

1 "Italic" means "p > 0.01", others mean "p < 0.01". 2 "-" means "unmeasured".

3 "T" means "Total".

4 "spring\*" excludes observational day of yellow sand.

(3)大気中総イオン濃度については、全硝酸成分 T-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び全アンモニア成分 T-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が全期間で 0.8 以上、全硫酸成分 T-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が全期間で 0.7 以上であることから、これらは通年で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

PM<sub>2.5</sub> の主要成分である SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は、捕集した大半が PM<sub>2.5</sub> で構成されているが、粒子と同等以上にガスとして捕集されていることが示唆された。

## 結 論

### 3.4 粒子化率

Fig.3 に、大気中総イオン濃度に占める粒子状物質の成分濃度の割合を粒子化率とし、捕集した全イオン成分における粒子が占める平均割合を粒径別、期間別に示した。

Cl<sup>-</sup> については、春季を除いて粒子化率が 0.5 以上であり、そのうちの大半が PM<sub>10<</sub> 及び PM<sub>10-2.5</sub> の粗大粒子で占めていた。また、半揮発性の Cl<sup>-</sup> は夏季及び春季よりも秋季及び冬季の方が粒子化率が高かった。PM<sub>2.5</sub> については、冬季が最も高く、夏季が最も低かった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> については、全期間を通じて粒子化率が 0.6 以上であり、冬季のみ PM<sub>2.5</sub> が大半を占める一方で、冬季以外については、粗大粒子の割合が大きかった。また、Cl<sup>-</sup> 同様、半揮発性の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は夏季よりも冬季の方が粒子化率が高かった。PM<sub>2.5</sub> については、冬季が最も高く、夏季が最も低かった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> については、秋季を除いて粒子化率が 0.5 未満であった。また、全期間で大半を PM<sub>2.5</sub> が占めていた。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> については、冬季を除いて粒子化率が 0.4 未満であった。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 同様、全期間で大半を PM<sub>2.5</sub> が占めていた。

2010年7月から2011年5月までの1年間4季節、姫路市において粒子状物質 (PM<sub>10<</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>) 及びガス状物質 (HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HONO) の測定を行った。粒子状物質については、質量濃度及び主要成分 (炭素成分、イオン成分、無機元素成分) の分析を行い、以下の結果を得た。

全期間における粒子状物質質量濃度の平均値は、PM<sub>2.5</sub> が 17.0 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>10-2.5</sub> が 10.3 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>10<</sub> が 7.6 µg/m<sup>3</sup> であった。また、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が高濃度を示した場合でも他の粒径が高濃度を示すとは限らず、粒径毎に濃度変動の要因が異なる可能性が示唆された。

PM<sub>2.5</sub> 中の主要成分の割合は、炭素成分とイオン成分が大半を占め、全期間で 60% 以上であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が最も高く、次いで OC が高かった。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃度変動が大きいのに対し、OC の濃度変動は小さく、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の高濃度時には SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が大半を占める一方で、低濃度時には OC が大半を占めていた。

PM<sub>2.5</sub> 成分濃度の OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 及び大気中総イオン濃度の T-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, T-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, T-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は全期間で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と相関が高く、通年で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

## 謝 辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費 (課題番号: C-1005) の支援を受けて実施した。

## 文 献

1) 環境省: 微小粒子状物質に係る環境基準について (告示) (2009)

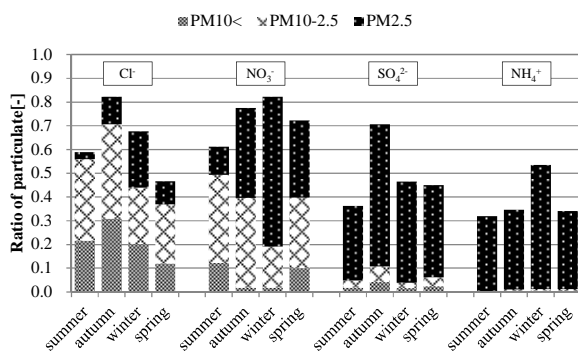


Fig.3 Ratio of particulate for each component

- 2) 環境省：微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (2007)
- 3) 中島寛則, 酒井哲男, 北瀬勝, 山神真紀子：名古屋市におけるPM<sub>2.5</sub>濃度の成分濃度と発生源寄与率について, 名古屋市環境科学研究所報, 32, 13-17 (2002)
- 4) 米持真一, 梅沢夏実, 磯部充久, 松本利恵, 深井順子, 城裕樹, 関根健司, 相沢和哉：マルチノズルカスケードインパクター(MCI)サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>及びPM<sub>2.5-10</sub>)の比較, 大気環境学会誌, 44, 211-221 (2009)
- 5) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵：埼玉県北部のPM<sub>2.5</sub>濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42, 129-142 (2007)
- 6) 中坪良平, 吉村陽, 池澤正, 平木隆年：兵庫県におけるPM<sub>2.5</sub>汚染の実態把握調査(1), 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 5, 117-122 (2008)
- 7) 中坪良平, 平木隆年：兵庫県におけるPM<sub>2.5</sub>汚染の実態把握調査(2), 財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 1, 37-44 (2009)
- 8) 中坪良平, 常友大資, 平木隆年：兵庫県におけるPM<sub>2.5</sub>汚染の実態把握調査(3), 財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 2, 8-12 (2010)
- 9) 熊谷貴美代, 田子博, 飯島明宏, 小澤邦壽, 坂本和彦：群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性, 大気環境学会誌, 45, 10-20 (2010)
- 10) 中央環境審議会大気環境部会：微小粒子状物質測定法専門委員会報告 (2009)
- 11) 気象庁：2011年黄砂観測日および観測地点の表(速報値),  
<[http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_table\\_2011.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2011.html) (参照2011.12.16)>

of the particle matter. As a result, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> showed the highest portion of PM<sub>2.5</sub> components in the whole period, subsequently OC showed high portion. A possibility was suggested that PM<sub>2.5</sub> component concentrations of OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and the total concentrations of T-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, T-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, T-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were predominant factors of PM<sub>2.5</sub> mass concentration through a whole year.

## Abstract

We carried out the measurement of the particle matter (PM<sub>10<</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>) and the gaseous substance (HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HONO) for all seasons in Himeji city, Hyogo prefecture to determine the variation factor of PM<sub>2.5</sub> concentration. And, we analyzed mass concentration and major components (carbon component, ion component, elemental component)

## [ノート]

# 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—

中坪 良平<sup>1</sup> 常友 大資<sup>1</sup> 平木 隆年<sup>1</sup>  
島 正之<sup>2</sup> 余田 佳子<sup>2</sup> 齊藤 勝美<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県環境研究センター 大気環境科（〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27）

<sup>2</sup> 兵庫医科大学 公衆衛生学（〒663-8501 西宮市武庫川町 1-1）

<sup>3</sup> 環境計測株式会社（〒612-8419 京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84）

## Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (2) - Source characterization of PM<sub>2.5</sub> -

Ryouhei NAKATSUBO<sup>1</sup>, Daisuke TSUNETOMO<sup>1</sup>, Takatoshi HIRAKI<sup>1</sup>  
Masayuki SHIMA<sup>2</sup>, Yoshiko YODA<sup>2</sup> and Katsumi SAITOH<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,  
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

<sup>2</sup> Department of Public Health, Hyogo College of Medicine  
1-1, Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

<sup>3</sup> Eco Analysis Corporation  
84, Takeda-kita Mitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto, Kyoto 612-8419, Japan

PM<sub>2.5</sub>の発生源に関する情報を得ることを目的として、兵庫県姫路市において粒子状物質（PM<sub>10</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>）及びガス状物質（HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HONO）の24時間捕集を各季節に20日間ずつ実施した。本報告では、PM<sub>2.5</sub>の主要成分（イオン成分、炭素成分、無機元素成分）の測定結果にPositive Matrix Factorization（PMF）解析を適用し、PM<sub>2.5</sub>の発生源とその寄与割合を推定した。PMF解析の結果、製鋼業+交通、重油燃焼、海塩、硝酸・塩酸系二次粒子、土壌及び硫酸系二次粒子の寄与を表す6つの因子が抽出された。PM<sub>2.5</sub>質量濃度に及ぼす各因子の寄与率は季節によって異なっていたが、全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。

### I はじめに

空気動力学径が2.5 μm以下の微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の健康影響については、国内外において死亡率<sup>1)</sup>や喘息発作<sup>2)</sup>との関連が指摘され、我が国では平成21年9月に大気環境基準が告示された。先

行研究によれば我が国のPM<sub>2.5</sub>濃度は多くの地点で大気環境基準を超過すると予測されており<sup>3)</sup>、PM<sub>2.5</sub>濃度の低減に向けた的確な発生源対策が求められる。

レセプターモデルは、ある地点で観測された成分濃度から、影響を及ぼす発生源とその寄与割合



を統計的に推定する手法であり、これまでにSPM等様々な大気汚染物質の発生源解析に活用されてきた。本報告では、我々が環境研究総合推進費の助成を受けて兵庫県姫路市で実施している「大気中粒子状物質の成分組成及びオゾンが気管支喘息発作に及ぼす影響に関する疫学研究」により得られたPM<sub>2.5</sub>の成分濃度データにレセプターモデルを適用し、発生源解析を行った結果について報告する。

## II 方法

### 1. 大気中粒子状物質及びガス状物質の捕集

大気中粒子状物質は、開放型NILUフィルタフォルダに分級流速が10.0L/minに設計されたマルチノズルカスケードインパクト(東京ダイレック製)を装着し、PM<sub>10<</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub>の3段に分級捕集した。粒子の捕集にはPTFEフィルタ(PALL製サポートリング付きTeflo及びドーナツ型Zefluor, 直径47mm及び47×20mm, 各々ポアサイズ2μm)及び石英繊維フィルタ(PALL製2500QAT-UP, 直径47mm及び47×20mm)を用いた。ガス状物質は、PTFEフィルタを装填したフィルタフォルダの下流に5種のガス状成分(HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HONO)が捕集できるフィルタパックを連結して捕集した。

捕集期間は、2010年7月30日～8月19日(夏季), 2010年10月21日～11月10日(秋季), 2011年1月11日～1月31日(冬季), 2011年5月10日～29日(春季)の4期間で、夏季のみ午前9時30分を、その他の季節は午前10時を開始時刻とする24時間周期の捕集を20日間連続して行った。

捕集地点は、兵庫県姫路市の姫路市飾磨市民センター屋上(北緯34.80度, 東経134.68度, 地上高約30m)である。捕集地点周辺の主な発生源としては、約1km北側に国道2号が、約600m南側に国道250号が走っている。また、国道250号より南側は播磨臨海工業地帯であり、製鋼所や化学工場等が複数存在している(Fig. 1)。

### 2. 質量濃度及び成分濃度の測定

捕集前後のPTFEフィルタは、相対湿度約35%に調整したデシケーターに24時間程度静置した後、温度21.5±1.5℃, 相対湿度35±5%に調整した秤量室内で、ウルトラマイクロ天秤(Sartorius社, SE2-F)を用いて秤量した。炭素成分(有機炭素OC, 元素炭素EC)は、熱分離光学補正法(IMPROVE法)によりSunset Laboratory社製カーボンアナライザ

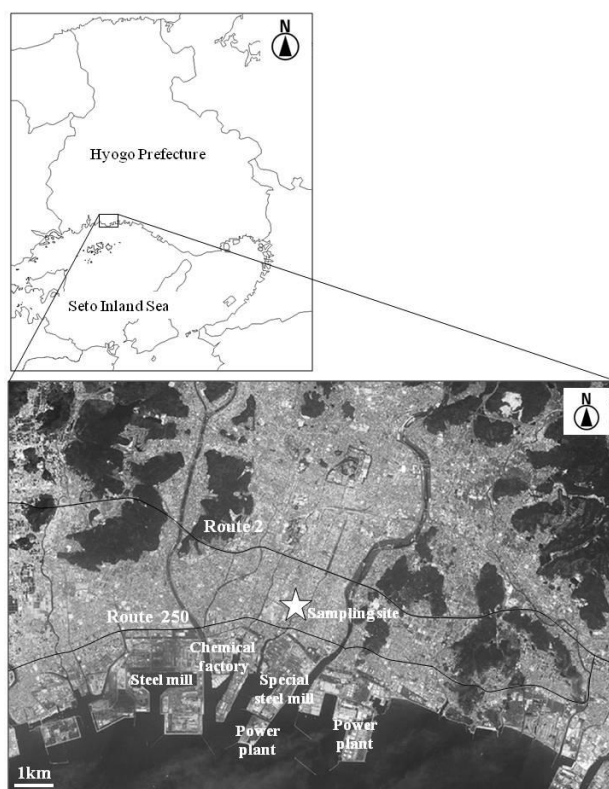


Fig.1. Location and characteristics of the sampling site

ーを用いて分析した。イオン成分(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)は、イオンクロマトグラフ法によりDIONEX社製ICS-2100を用いて分析した。無機元素成分(Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb)は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)によりThermo社製Xシリーズ2を用いて分析した。

### 3. 発生源解析

発生源解析は、米国環境保護庁のホームページ<sup>4)</sup>で公開されているEPA-PMF3.0を用い、Positive Matrix Factorization (PMF)解析を行った。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、因子のプロファイル及び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*を与えて計算を実行し、[2]式で表される*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。

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

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

本報告では、全期間の成分濃度データ (n=80) を解析対象としたが、全期間を通して分析を行っていない成分 (Na, Sc, Mo) はモデルから除外した。イオン成分と無機元素成分で重複する成分 (K<sup>+</sup> 及び K, Ca<sup>2+</sup> 及び Ca) についてはイオン成分を解析対象とし、無機元素成分は除外した。成分濃度が検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2値で置き換えた<sup>5)</sup>。また検出下限値未満の割合が20%以上の成分 (Al, Sr) はモデルから除外し、2~20%の成分 (OC, EC, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti, Ni, Sb) は不確かさを3倍に調整して解析に用いた。誤差データは各成分分析における方法検出下限値及び相対標準偏差を用いた。以上の条件でPMF解析を行い、導出された因子プロファイルから指標となる成分を参考に各因子を解釈した。

### III 結果および考察

#### 1. 因子数の決定

PMF解析では、繰り返し計算により得られたQの分散が小さく、且つQの値が[3]式で算出されるQの理論値 (Q<sub>Theory</sub>) に近くなる因子数が最適である。ここで、nは試料数、mは成分数である。

$$Q_{Theory} = nm - p(n + m) \quad \dots [3]$$

因子数を3から10の間で変化させPMF解析を行い、20回の繰り返し計算で得られたQの平均値及び相対標準偏差、併せて各因子数のQ<sub>Theory</sub>をFig. 2に示した。Qの相対標準偏差は因子数が7以上で増加する傾向がみられ、因子数6のQがQ<sub>Theory</sub>に最も近かった。そのため因子数6が最適と判断した。因子数決定後、計算値と実測値の決定係数が0.5以下の成分 (Cr, Pb) は、不確かさを3倍に調整して再度計算した。

#### 2. 因子プロファイルの解釈

Fig. 3には、因子数6で計算した場合に導出された各因子のプロファイルを、因子間の相対比で示した。因子1は、Cr, Fe, Ni, Zn等の金属元素の負

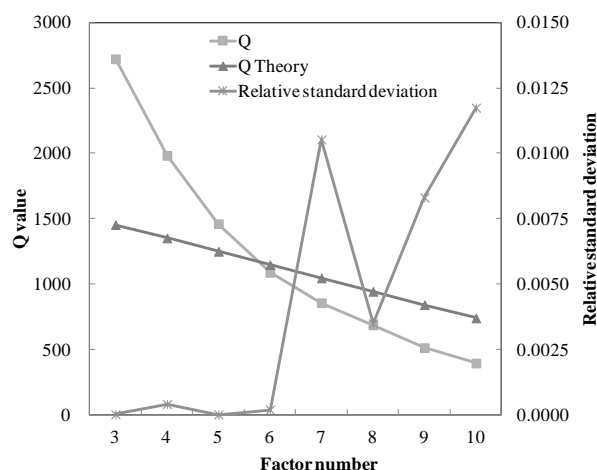


Fig.2. Q average, Q<sub>Theory</sub> and relative standard deviation of the each factor number

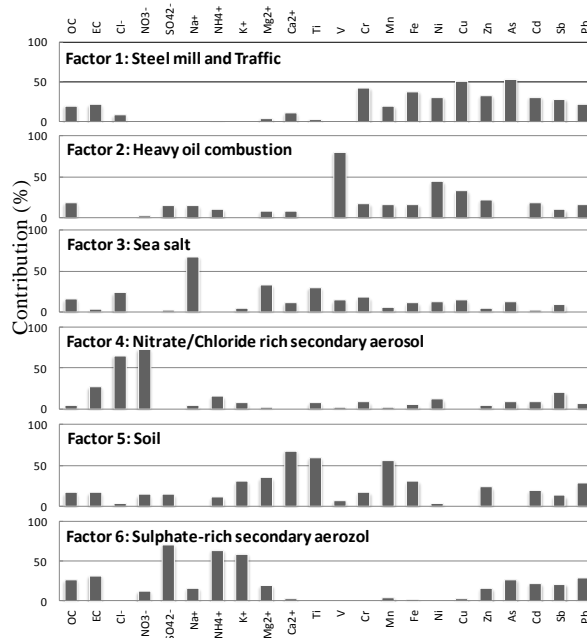


Fig.3. The calculated source profile of the each factor for PM<sub>2.5</sub>

荷が大きく、石炭燃焼に由来するとされるAsの負荷も大きいことから<sup>6)</sup>、石炭を主燃料とする製鋼業等の寄与を表す因子と解釈されたが、燃焼系のOC, EC, ブレーキパッド由来とされるCu, Sbの寄与も大きいことから<sup>7)</sup>、自動車等交通関係の発生源の混在が示唆された(製鋼業+交通)。因子2は、重油中の含有率の高いVやNiの負荷が大きいことから<sup>8)</sup>、重油を燃料とする船舶や火力発電所等の寄与を表す因子と解釈された(重油燃焼)。因子3は、Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>及びCl<sup>-</sup>の負荷が大きいことから、海洋由来の粒子の寄与を表す因子と解釈された(海塩)。因子4は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>の負荷が大きく、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の

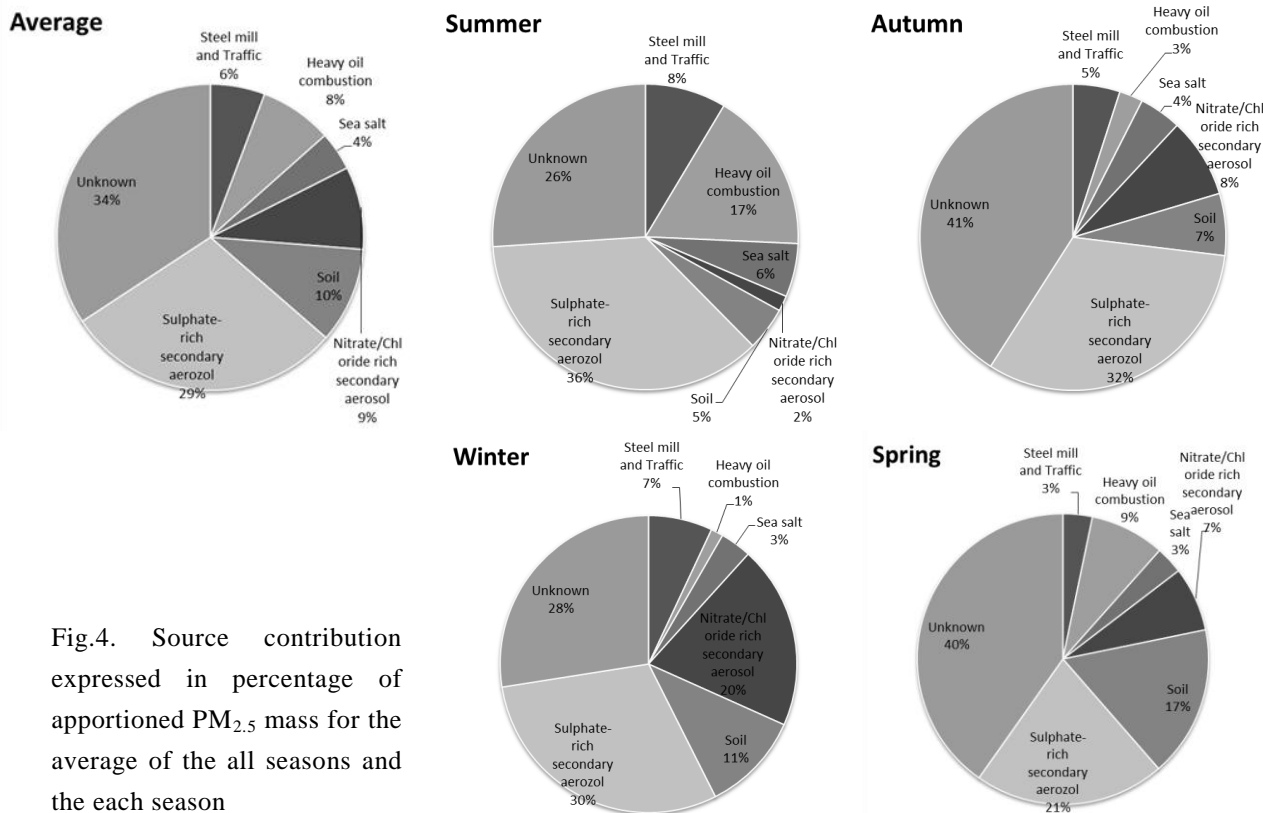


Fig.4. Source contribution expressed in percentage of apportioned PM<sub>2.5</sub> mass for the average of the all seasons and the each season

負荷もみられることから半揮発性の塩化アンモニウムと硝酸アンモニウムの寄与を表す因子と解釈されたが、ECの負荷もみられることから燃焼系発生源の混在が示唆された(硝酸・塩酸系二次粒子)。因子5は、Ca<sup>2+</sup>、Ti、Mn、Feの負荷が大きいことから土壌由来の粒子の寄与を表す因子と解釈された。また、土壌には植物等を由来とする有機性堆積物も含まれるため<sup>9)</sup>、OCの負荷がみられたと推測された(土壌)。因子6は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の負荷が大きく、OC、ECの寄与もみられることから、燃焼起源のSO<sub>2</sub>の酸化により二次的に生成した硫酸アンモニウム、または長距離輸送された硫酸アンモニウムの寄与を表す因子と解釈された(硫酸系二次粒子)。

### 3. 発生源寄与率の推定

Fig. 4には、各因子がPM<sub>2.5</sub>質量濃度に及ぼす寄与率の全期間平均及び季節別平均を円グラフで示した。全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。季節別では、夏季は重油燃焼の寄与が大きかった。捕集地点の姫路市は、通年で北寄りの風が多いものの、夏季は南寄りの風向頻度が高くなることが分かっ

ている<sup>10)</sup>。捕集地点は播磨灘の沿岸から直線距離で約5kmの位置にあり、特定重要港湾に指定されている姫路港も近い。また、播磨臨海工業地帯にある火力発電所は天然ガスを燃料としていることから<sup>11)</sup>、夏季は重油を燃料とする船舶の影響を大きく受けたと推測された。また、夏季は気温の上昇により半揮発性の硝酸・塩酸系二次粒子の寄与が小さかったと推測された。一方、冬季は気温が低下することにより半揮発性の硝酸・塩酸系二次粒子の寄与が大きかったと推測された。春季は、5月13日を中心に全国的に観測された黄砂の影響により<sup>12)</sup>土壌の寄与が大きくなったと推測された。

## IV 結論

兵庫県姫路市において24時間単位で捕集したPM<sub>2.5</sub>の成分分析結果を用いてPMF解析を行い、以下の結論を得た。

- ① 因子数は、*Q*の値及びその相対標準偏差から判断し、6が最適と判断された。
- ② 各因子は、製鋼業+交通、重油燃焼、海塩、硝酸・塩酸系二次粒子、土壌及び硫酸系二次粒子の寄与を表す因子と推定された。
- ③ PM<sub>2.5</sub>質量濃度に及ぼす各因子の寄与率は季節に

よって異なっていたが、全期間の平均は、硫酸系二次粒子が29%、土壌が10%、硝酸・塩酸系二次粒子が9%、重油燃焼が8%、製鋼業+交通が6%、海塩が4%であった。

## 謝 辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費（課題番号：C-1005）の支援を受けて実施した。

## 文 献

- 1) Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X. P., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, E. G. (1993) An association between air-pollution and mortality in 6 United-States cities, *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753-1759.
- 2) 島 正之, 余田佳子, 黒坂文武, 中谷裕司, 寺田忠之, 呉本良雄, 岡勝巳, 高橋宏暢, 西川実徳, 藤原克彦, 水守康之, 最上朗, 山田琢 (2011) 大気汚染が気管支喘息発作に与える影響：兵庫県姫路市における調査, 第21回日本疫学会学術総会発表.
- 3) 微小粒子状物質健康影響評価検討会 (2008) 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書.
- 4) EPA: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Model, <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html> (参照2011.12.18)
- 5) Polissar, A. V., Hopke, P. K., Pattero, P., Malm, W. C. and Sisler, J. F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and source, *J. Geophys. Res.*, **103**, 19045-19057.
- 6) Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. (2001) Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmos. Environ.* **35** (27), 4639-4650.
- 7) Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension e results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.* **36** (30), 4735-4744.
- 8) Olmez, I., Sheffield, A. E., Gordon, G. E., Houck, J. E., Pritchett, L. C., Cooper, J. A., et al. (1988) Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor

modeling Applications, *JAPCA*, **38** (11), 1392-1402.

9) Lewis, C. W., Norris, G. A., Conner, T. L., Henry, R. C. (2003) Source apportionment of Phoenix PM2.5 aerosol with the unmix receptor model, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **53**, 325-339.

10) 河野仁, 西塚幸子 (2006) 播磨平野の海陸風の統計的解析—海面水温との関係, *天気*, **53**, 9, 701-706

11) 関西電力(株): <http://www1.kepco.co.jp/energy/fpac/community/plant/10.html> (参照2011.12.18)

12) 気象庁: 2011年黄砂観測日および観測地点の表 (速報値) (2011), [http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_table\\_2011.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2011.html) (参照2011.12.18)

## Abstract

We carried out the positive matrix factorization (PMF) analysis of the PM<sub>2.5</sub> at the Himeji city, Hyogo prefecture. As a result of a PMF analysis, steel mill and traffic, heavy oil combustion, sea salt, nitrate / chloride rich secondary aerosol, soil, sulphate rich secondary aerosol were adopted as a source factor of the PM<sub>2.5</sub>. The average of contribution rate of the each source factors, the sulphate rich secondary aerosol was 29%, the soil was 10%, the nitrate / chloride rich secondary aerosol was 9%, the heavy oil combustion was 8%, the steel mill and traffic was 6%, the sea salt was 4%, respectively.

## 最終処分場における有機フッ素化合物の同族体毎の挙動

山本 勝也<sup>1</sup> 竹峰 秀祐<sup>1</sup> 松村 千里<sup>1</sup> 英保 次郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

### Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Final Landfill Site

Katsuya YAMAMOTO<sup>1</sup>, Shusuke TAKEMINE<sup>1</sup>, Chisato MATSUMURA<sup>1</sup> and Jiro EIHO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,  
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

本研究では、PFOA、PFOSおよび炭素鎖長の異なる同族体を分析対象として、底質を用いた添加回収試験から分析法を確認し、加えて最終処分場における挙動を把握するため処分場内の埋立廃棄物及び浸出水の調査を行った。

その結果、底質の添加回収率は48%(PFTeDA)～98%、変動係数は3.7%～22%であった。また、処分場内の埋立廃棄物からはすべてのPFCAs(C4～C14)及びPFBS・PFOSが、浸出水からはPFCAs(C4～C9)及びPFBS・PFOSが検出された。廃棄物と浸出水のPFCAs含有割合から、長鎖(C10以上)のPFCAsは処分場内に留まりやすい傾向にあることが示唆される。廃棄物のサロゲートの回収率は、合成ゴムくず類を含まない試料では概ね60%以上と良好な値であったが、合成ゴムくず類を含む試料では40%を下回る化合物もあった。合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。

### はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA: Perfluorooctanoic acids)とペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS: Perfluorooctane sulfonate)に代表される有機フッ素化合物(PFCs: Perfluorinated organic compounds)は、撥水性、撥油性、界面活性、化学的安定性及び熱安定性など優れた性質を示すことから、様々な用途に広く用いられてきた<sup>1)</sup>。しかし、PFCsは化学的に安定であるが故に難分解性、高い環境残留性を持ち、世界各地の生物中や、ヒト体内での検出例が報告されている<sup>2-4)</sup>。また、水や大気といった様々な環境媒体での検出例も報告され<sup>5-6)</sup>、地球規模での環境汚染問題となっている。また、法的な規制に関しては、2009年5月にPFOSとその塩およびペルフルオロオクタ

ンスルホン酸フルオリド(PFOSF)が、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)の新規対象物質リスト(付属書B)に追加され、国際的に製造・使用が制限されることとなった<sup>7)</sup>。これを受けて国内でも、2010年4月に化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)の改正により、PFOSとその塩およびPFOSFが第一種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用が禁止もしくは制限されることとなった。このような規制の動向を踏まえ、関連業界では、代替物質への転換が進められており、今後はPFOSの製造量・使用量が減少すると見込まれている<sup>8)</sup>。

しかし、既に製造されたPFCsを含む製品等は、化学的安定性から高温焼却を除けば分解されずに最終的には廃棄物として最終処分場に集積される。近年の調査結果<sup>9-10)</sup>によると、PFCsを含む廃棄物

の水溶出試験により廃棄物中から水中へPFCsの溶出が確認されており、処分場の廃棄物から雨水等を通じて浸出水にPFCsが流出するものと考えられる。また、実際に最終処分場の浸出水から比較的高濃度のPFCsが検出され<sup>11)</sup>、最終処分場の浸出水がPFCsの環境水汚染の一因として疑われている<sup>12)</sup>。このように最終処分場の浸出水に関しては徐々に知見が報告されつつあるものの、埋立廃棄物に関する知見は少ない。

そこで本研究では、最終処分場に埋め立てられている様々な廃棄物の混合試料及び浸出水のPFCs調査を行い、廃棄物と浸出水のPFCs含有割合を同族体毎に比較を行った。そして、その結果から最終処分場における挙動について考察した。

## 方法

### 1. 分析対象化合物

PFOAを含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs: Perfluorocarboxylic acids)及びPFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs: Perfluoroalkyl sulfonates)の計15化合物を分析対象とした。分析対象としたPFCsをTable 1に示す。

Table 1 Target compounds

Name	Acronym	Formula
Perfluorobutanoic acid	PFBA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH
Perfluorooctanoic acid	PFOA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Perfluorononanoic acid	PFNA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Perfluorodecanoic acid	PFDA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H

### 2. 試薬及び標準液

メタノール、アセトニトリルは関東化学製のLC/MS用を用い、精製水は超純水製造装置(ミリポア社製, Simpli Lab)を用いて精製した水(>18MQ-CM)を使用した。固相カートリッジには

presep PFC- (和光社製)を使用した。標準液としてPFCs混合標準液(Wellington社製, PFAC-MXB), サロゲート(内部標準物質)としてPFCs安定同位体混合標準液(Wellington社製, MPFAC-MXA), シリンジスパイクとして<sup>13</sup>C<sub>8</sub>PFOA(CIL社製)を使用した。

### 3. 試料

分析試料は、管理型海面埋立処分場に埋め立てられている廃棄物4地点と浸出水(内水)6地点を試料とした。この処分場に埋め立てられている主要な廃棄物は、燃え殻、汚泥、廃プラスチック類、がれき類、ばいじん等である。また、分析試料とした廃棄物試料の概観をTable 2に示す。

Table 2 Appearance of waste samples

Sample No.	1	2	3	4
constitution	sludge	sand,stone, glass,metal	sand,stone, glass,metal	sand,stone, glass,metal, synthetic rubber
form	paste	solid	solid	solid
color	black	gray	gray	gray

### 4. 試料の前処理

廃棄物の前処理はYoshidaら<sup>13)</sup>の方法を参考にを行った。

廃棄物を約2g分取した後、サロゲートを2ng添加し、抽出溶媒としてメタノールを10ml加え、15分間超音波抽出を行った。その後、3000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液をガラス製の試験管に移し替え、残渣に更にメタノールを加え、同様の抽出操作を2回繰り返した。得られた抽出液を混合し、窒素吹きつけで約2mL程度まで濃縮し、濃縮液をガラス製のビーカーに移し替え、精製水100mLを加えた。その溶液にギ酸を加えpHを3~4に調整した後、固相カートリッジに通液させた。通液終了後、ビーカー壁面を精製水5mLで洗浄し、洗浄液を固相カートリッジに再度通液させた。そして、0.1%アンモニア/メタノール溶液5mLでビーカーの壁面を洗いこみ、その洗浄液を固相カートリッジからの溶出液として用いた。この溶出液を窒素吹きつけで1mLまで濃縮した後、シリンジスパイクを添加し試料溶液とした。

浸出水の前処理は平成14年化学物質分析法開発調査報告書<sup>14)</sup>を参考にを行った。

試料10mlを試験管に分取し、サロゲートを2ng

添加した後は、廃棄物と同様に、ギ酸を加え、固相カートリッジに通液させ、0.1%アンモニア/メタノール溶液5mLで溶出し、窒素吹きつけで1mLまで濃縮した後、シリンジスパイクを添加し試料溶液とした。

## 5. LC/MS/MSの分析条件

分析にはLC/MS/MS(ACQUITY UPLC/Xevo TQ MSシステム)を用いた。分析条件をTable 3に示す。

Table 3 LC/MS/MS conditions

LC conditions		
Instrument	: ACQUITY UPLC(waters)	
Column	: UPLC BEH C18 2.1×50 mm	
Retention gap column	: UPLC BEH C18 2.1×100 mm	
Mobile phase	: A: 2mM Ammonium Acetate aq. B: Acetonitrile	
Gradient	: 0.0 8.0min B: 1 95% 8.0 9.0min B: 95% 9.0 9.1min B: 95 1%	
Flow rate	: 0.3 mL/min	
Column temp.	: 40	
Injection volume	: 5µL	
MS condition		
Instrument	: XEVO TQ MS (waters)	
Ionization mode	: ESI(-)	
Source temp	: 150	
Desolvation temp	: 500	
Capillary voltage	: 0.5 kV	
Cone gas flow	: 50 L/Hr	
Desolvation gas flow	: 1000 L/Hr	
Collision gas flow	: 0.15 mL/Min	
	Quantification ion [m/z]	Confirmation ion [m/z]
PFBA	: 213.05 > 169.00	
PFPeA	: 263.05 > 219.05	
PFHxA	: 313.10 > 269.05	313.10 > 118.95
PFHpA	: 363.15 > 319.10	363.15 > 169.00
PFOA	: 413.10 > 369.10	413.10 > 169.00
PFNA	: 463.05 > 419.10	463.05 > 169.00
PFDA	: 513.05 > 469.10	513.05 > 169.00
PFUnDA	: 563.00 > 519.10	563.00 > 169.00
PFDoDA	: 613.00 > 569.10	613.00 > 169.00
PFTTrDA	: 663.00 > 619.10	663.00 > 169.00
PFTeDA	: 713.00 > 669.10	713.00 > 169.00
MPFBA	: 217.10 > 172.00	
MPFHxA	: 315.10 > 270.10	
MPFOA	: 417.00 > 372.10	
MPFNA	: 468.05 > 423.05	
MPFDA	: 515.05 > 470.05	
MPFUnDA	: 565.05 > 520.10	
MPFDoDA	: 615.00 > 570.10	
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOA	: 421.10 > 376.15	
PFBS	: 299.10 > 79.90	299.10 > 98.90
PFHxS	: 399.10 > 79.90	399.10 > 98.90
PFOS	: 499.05 > 79.90	499.05 > 98.90
PFDS	: 599.00 > 79.90	599.00 > 98.90
MPFHxS	: 403.05 > 83.90	
MPFOS	: 503.05 > 79.90	
	Internal standard	
	Syringe spike	

## 6. 添加回収試験

分析法確認のための添加回収試験に用いた底質は、姫路沖の底質を試料とした。また、前処理において底質を約 10g 分取した後 PFCs 混合標準を 5ng 添加し、抽出溶媒量を 30ml とした以外は廃

棄物と同様の前処理方法で試料溶液を調製した。

## 結果および考察

### 1. 底質を用いた添加回収試験の結果

添加したPFCsの回収率をFig.1に示す。PFCsの回収率は、添加した底質中のPFCs量からブランク(添加なしの底質)中のPFCs量を引いた量に添加量(5ng)を除することで算出した。なお、試験回数は7回で試験を行った。

長鎖であるPFTrDA, PFTeDA(C13, C14)の回収率は59%, 48%と低い値であったものの、PFCAs(C4 ~ C12)及びPFASsの回収率は75% ~ 98%であり良好な値であった。変動係数(CV値)は3.7% ~ 22%であった。また、サロゲートの回収率は77% ~ 108%であった。長鎖のPFCAsの回収率が低くなった原因としては、試料に吸着し抽出しきれなかったことや、ガラス容器壁面に吸着しロスしたことや、夾雑物によりイオン化抑制の影響が起きたことなどが考えられる。

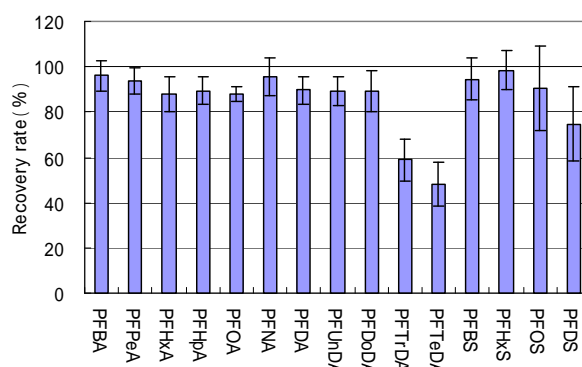


Fig. 1 Recovery rates (n = 7)

### 2. 最終処分場における調査結果

#### (1) サロゲートの回収率結果

廃棄物試料のサロゲートの回収率をFig.2に示す。

廃棄物における回収率は、廃棄物試料1が77% ~ 113%, 廃棄物試料2が55% ~ 84%, 廃棄物試料3が56% ~ 79%であり、廃棄物試料1 ~ 3については概ね60%以上の回収率となり良好な値であった。しかし、廃棄物試料4の回収率は32% ~ 79%であり、MPFHxA(C6), MPFOA(C8), MPFNA(C9), MPFDoDA(C12)の回収率が40%を下回る値とな

った。また、浸出水におけるサロゲートの回収率は63%~87%と良好な値であった。

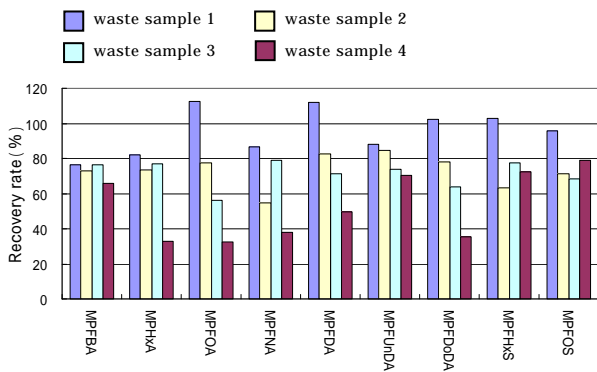


Fig.2 Recovery rates of internal standard

(2) PFCs分析結果と処分場内の挙動

本調査において、廃棄物からは PFBA(C4) ~ PFTeDA(C14)のすべての PFCAs 及び PFBS(C4), PFOS(C8)が検出され、浸出水からは PFBA(C4) ~ PFNA(C9) の PFCAs 及び PFBS(C4), PFOS(C8)が検出された。PFCAs の方が PFASs よりも検出された割合が高く、廃棄物及び浸出水ともに主要な化合物は PFOA であったことから、Fig.3には廃棄物及び浸出水のPFCAsの含有割合を示す。なお、廃棄物試料4の結果については、サロゲートの回収率が低い化合物もあったことから、参考値として示す。

Fig.3から廃棄物と浸出水とではPFCAsの含有割合に顕著な違いがあった。廃棄物は C9 ~ C14の長鎖のPFCAsが31%以上の割合を占めているのに対し、浸出水はC9 ~ C14のPFCAsがほとんど検出されずC4 ~ C9までのPFCAsでほぼ100%の割合となっていた。この割合の違いは化合物の

物性の違いによるものと考えられる。PFCAsは親水基としてカルボキシル基を、疎水基としてペルフルオロアルキル基を持ち、同族体毎にペルフルオロアルキル基の鎖長が異なることから、炭素鎖の長い PFCAs になるほど疎水性が強くなる (Table 4)<sup>15)</sup>。そして、疎水性が強くなるほど、粒子に吸着しやすくなり、廃棄物中に存在しやすくなると推測される。従って、今回対象とした最終処分場では、PFDA(C10)以上の長鎖の PFCAs は粒子に吸着し、処分場内に留まりやすい傾向にあることが示唆される。今後は、廃棄物から浸出水への PFCs 溶出挙動に関する知見を得るため、溶出試験を試みる。

Table 4 Octanol-water partition coefficients (K<sub>ow</sub>)

Acronym	log K <sub>ow</sub>	Acronym	log K <sub>ow</sub>
PFHxA (C6)	3.26	PFDA (C10)	5.30
PFHpA (C7)	3.82	PFUnDA (C11)	5.76
PFOA (C8)	4.30	PFDoDA (C12)	6.41
PFNA (C9)	4.84		

ref<sup>15)</sup>

3. 廃棄物試料におけるイオン化抑制の影響

-2.1でサロゲート回収率の低かった廃棄物試料4と他の試料との異なる点は、Table 2の概観から、廃棄物試料4には合成ゴムくず類が混在していたことが挙げられる。この合成ゴムくず類に含まれる夾雑物の影響により目的化合物のイオン化が抑制<sup>16)</sup>され、回収率が低下した可能性が考えられる。そこで、イオン化抑制の影響の確認実験を行った。

分析試料は、本処分場に埋め立てられている廃

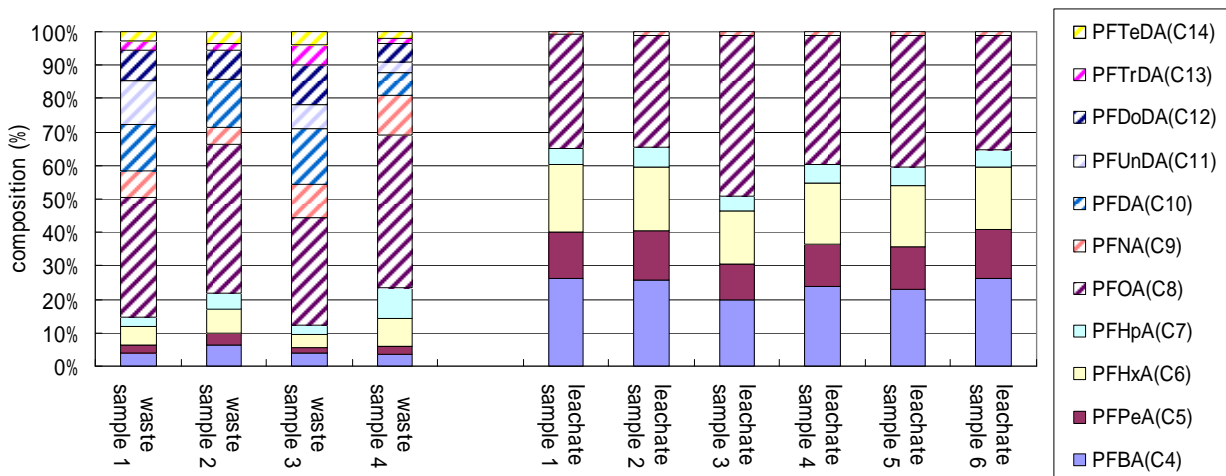


Fig.3 Composition of PFCAs in waste and leachate samples



棄物のうち、合成ゴムくず類(廃自動車のシュレッダーダスト)を試料とした。また、分析方法は-4.と同様の前処理を行い分析を行った後の試料溶液にPFCs混合標準を20ng添加し再度分析を行った。そして、夾雑物を含む試料溶液中に添加したPFCs混合標準のピーク強度(添加前後のピーク強度の差)とPFCs標準液のピーク強度を比較することでイオン化抑制の影響を確認した。なお、実験回数は4回で実験を行った。

PFCs標準液のピーク強度を100%とし、PFCs標準液のピーク強度に対する試料に添加したPFCsのピーク強度の強度比をFig.4に示す。添加したPFCsの強度比は45～87%であった。特に、PFPeA～PFOA(C5～C8)、PFDA(C10)、PFDoDA(C12)、PFTeDa(C14)のPFCAsの強度比は60%以下と低い値となっていた。従って、合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。今後は、夾雑物を除去するため、洗浄操作を加えるなど前処理方法のさらなる検討が必要と考えられる。

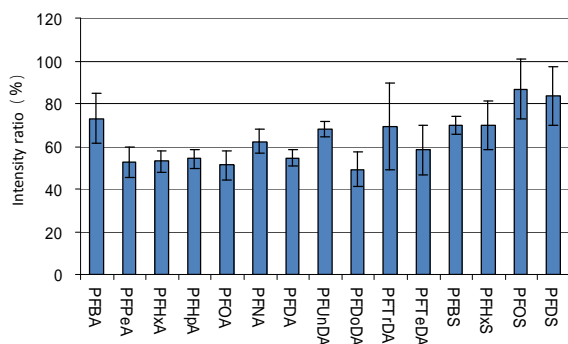


Fig.4 Intensity ratios of synthetic rubber samples (n= 4)

## 結 論

底質を用いたPFCs添加回収試験において概ね50%以上の回収率であった分析法を用いて、最終処分場に埋め立てられている様々な廃棄物の混合試料及び浸出水のPFCs調査を行った結果は以下のとおりであった。

・最終処分場の埋立廃棄物と浸出水のPFCAs含有割合を同族体毎に比較することにより、長鎖(C10以上)のPFCAsは処分場内に留まりやすい傾向に

あることが示唆される。

・合成ゴムくず類を含まない試料のサロゲートの回収率は、概ね60%以上と良好な値であったが、合成ゴムくず類を含む試料ではMPFHxA、MPFOA、MPFNA、MPFDoDAの回収率が40%を下回った。

・合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。

## 謝 辞

この研究の一部は、平成 23 年度「環境研究総合推進費補助金」(K2343)によって実施しました。深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) Prevedouros, K. Cousins, I. T. Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H. : Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environmental Science Technology*, **40**, 32-44. (2006)
- 2) Giessy, J.P. and Kannan, K. : Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environmental Science Technology*, **35**, 1339-1342(2001)
- 3) Martin, J.W. Smithwick, M.M. Braune, B.M. Hoekstra, P.F. MUIR, D.C.G. and Mabury, S.A. : Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic, *Environmental Science Technology*, **38**, 373-380 (2004)
- 4) Kannan, K. Corsolini, S. Falandysz, J. Fillmann, G. Kumar, K.S. Loganathan, B.G. Mohd, M.A. Olivero, J. Wouwe, N.V. Yang, J.H. and Aldous, K.M. : Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries, *Environmental Science Technology*, **38**, 4489-4495(2004)
- 5) Suja, F. Pramanik, B.K. and Zain, S.M. : Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment, a review paper, *Water Science Technology*, **60**, 6, p1533-44 (2009)
- 6) Dreyer, A. Weinberg, I. Temme, C. and Ebinghaus, R. : Polyfluorinated Compounds in the

Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans : Evidence for a Global Distribution, *Environmental Science Technology*, **43**, 6507-6514 (2009)

7) 環境省：報道発表資料，POPs条約第4回締約国会議（COP4）の結果について，<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11117>(2009)

8) 環境省：報道発表資料，残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく追加措置について（二次答申）」等について，<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11431>(2009)

9) 吉田ら：第19回環境化学討論会講演要旨集，P. 506-507(2010)名古屋

10) 栗原ら：第20回環境化学討論会講演要旨集，P. 602-603(2011)熊本

11) Busch, J. Ahrens, L. Sturm, R. and Ebinghaus, R. : Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates, *Environmental Pollution*, **158**, 1467-1471(2010)

12) 佐々木ら：第11回日本水環境学会シンポジウム講演要旨集，P. 142(2008)吹田

13) Yoshida, M. Takemine, S. Matsumura, C. Nakano, T. Takata, M. Tokai, A. and Morioka, T. : Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS, *Organohalogen Compounds*, **72**, 1804-1807(2010)

14) 環境省，化学物質と環境：平成14年度化学物質分析法開発調査報告書，P. 1-11(2005)

15) Arp, H.P.H. Niederer, C. and Goss, K.C. : Predicting the partitioning behavior of various highly fluorinated compounds, *Environmental Science Technology*, **40**, 7298-7304 (2006)

16) 中村洋：液クロを上手につかうコツ，P. 11，丸善株式会社，東京(2004)

the recovery rates of target compounds in sediment samples were 48-98% and the coefficients of variation were 3.7-22%. While the recovery rates of internal standard in waste samples without synthetic rubbers were more than 60%, the recovery rates in waste samples including synthetic rubbers were less than 40%. It was confirmed that matrix components in synthetic rubber samples caused ion suppression of target compounds. Additionally, to compare the composition of PFCAs in waste samples with leachate samples, it is suggested that long-chain PFCAs(over C10) remain in the final landfill site.

## Abstract

In this study, perfluorinated organic compounds (PFCs) in waste samples and leachate samples were analyzed to study their behavior in a final landfill site. Target compounds were PFOA, PFOS and homologues different from chain length. As a results,

## [資料]

# 平成 22 年度の兵庫県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に係る 常時監視測定結果の考察

常友 大資<sup>1</sup>, 中坪 良平<sup>1</sup>, 平木 隆年<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県環境研究センター 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

## A study on measurement result by air pollution monitoring stations for PM<sub>2.5</sub> concentration in Hyogo Prefecture in 2010

Daisuke TSUNETOMO<sup>1</sup>, Ryouhei NAKATSUBO<sup>1</sup>, Takatoshi HIRAKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,  
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

平成 22 年度に兵庫県が実施した微小粒子状物質の常時監視について、打出局(芦屋市)における測定結果を、平成 22 年 3 月に改正された事務処理基準に基づき解析し、微小粒子状物質の濃度変動について考察した。その結果、微小粒子状物質濃度は年平均値が 15.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、日平均値の年間 98%値が 44.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、長期的評価及び短期的評価ともに環境基準を非達成であった。また、浮遊粒子状物質濃度及び二酸化窒素濃度は微小粒子状物質濃度と相関が高く、通年で微小粒子状物質の濃度変動と関係があった。

### はじめに

平成 21 年 9 月 9 日、環境省は空気動力学径が 2.5  $\mu\text{m}$  より大きい粒径の粒子を 50% の割合で除去した大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の環境基準を告示し、1 年平均値が 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下であり、かつ、1 日平均値が 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下であることとしている<sup>1)</sup>。また、測定方法を濾過捕集による質量濃度測定方法(濾過捕集法)又はこの方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機による方法(自動測定法)としている。

環境基準の達成状況を把握するためには、日平均値を通年で測定する必要があるため、多くの経費と労力を必要とする濾過捕集法よりも自動測定法が有効と考えられる。

都道府県等は大気汚染防止法に基づき、大気の大気汚染状況を常時監視しており<sup>2)</sup>、平成 22 年 3 月 29 日、環境省は常時監視に関する事務の処理基準の一部

を改正し(改正事務処理基準)、PM<sub>2.5</sub>の全国的な監視測定体制の整備を図っている<sup>3)</sup>。

兵庫県が監視する対象地域は、兵庫県下のうち大気汚染防止法で定める政令市(神戸市、姫路市、尼崎市、明石市、西宮市及び加古川市)を除く地域であり、監視項目は二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)(一酸化窒素(NO)及び二酸化窒素(NO<sub>2</sub>))、浮遊粒子状物質(SPM)、光化学オキシダント(O<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)等である。監視は一般環境大気測定局(一般局)及び自動車排出ガス測定局(自排局)で行われており、瀬戸内海沿岸に面した地域に多くの測定局が配置されている<sup>4)</sup>。

そして、平成 22 年度の兵庫県における PM<sub>2.5</sub> の常時監視については、打出局(芦屋市)において、環境省による PM<sub>2.5</sub> モニタリング試行事業により自動測定機が設置され、他の測定局に先駆けて測定を実施している。

本報告では、PM<sub>2.5</sub> を通年で測定した際の測定局

における特性を明らかにすることを目的とし、平成22年度の打出局におけるPM<sub>2.5</sub>の常時監視測定結果を解析し、PM<sub>2.5</sub>の濃度変動について考察した。

## 結果および考察

### 方法

#### 2.1 解析対象地点

解析対象地点は、自排局である打出局（芦屋市打出町2-13）の1地点とする。当地点は、兵庫県東南部の阪神圏内であり、自動車NOx・PM法の対策地域に指定されている。また、国道43号とその上を高架構造で通る阪神高速3号神戸線の沿道に位置している。

#### 2.2 解析対象監視項目

解析対象監視項目は、改正事務処理基準において、PM<sub>2.5</sub>に係る常時監視は「測定機の設置場所については、窒素酸化物、浮遊粒子状物質等の他の項目との比較が必要」と示されていることから、PM<sub>2.5</sub>、SPM、NO、NO<sub>2</sub>、NOxの5項目とする。

#### 2.3 解析対象期間

解析対象期間は、平成22年4月1日から平成23年3月31日までとする。

#### 2.4 解析対象データ

Table 1に、解析対象監視項目のうち、環境基準が設定されているPM<sub>2.5</sub>、SPM及びNO<sub>2</sub>について、環境基準を示した。

解析対象監視項目については、1時間値を最小単位としてデータが蓄積されており、本報告においても、1時間値のデータを基に解析した。ただし、各項目の環境基準の達成状況や経時濃度変化を考察する際は、Table 1により、1日平均値及び1年平均値について解析し、評価の対象としない測定値については解析から除外した。また、環境基準が設定されていないNO、NOxについても、これらを準用し、1日平均値として解析した。

#### 3.1 PM<sub>2.5</sub>、SPM及びNO<sub>2</sub>に係る環境基準の達成状況

Table 2に、解析対象監視項目の測定結果を示した。

PM<sub>2.5</sub>濃度については、年平均値が15.7 μg/m<sup>3</sup>、日平均値の代表値が44.0 μg/m<sup>3</sup>であり、長期的評価及び短期的評価ともに環境基準を非達成であった。長期的評価では環境基準を若干超過していた一方で、短期的評価では環境基準を大幅に超過していた。

SPMについては、日平均値の最大値が94.3 μg/m<sup>3</sup>、1時間値の最大値が130.0 μg/m<sup>3</sup>、日平均値の代表値が61.6 μg/m<sup>3</sup>であり、長期的評価及び短期的評価ともに環境基準を達成していた。

NO<sub>2</sub>については、日平均値の代表値が56.1ppbであり、環境基準を達成していた。

Table 2 Measured values of all items

	PM <sub>2.5</sub> , SPM : [μg/m <sup>3</sup> ]		NO, NO <sub>2</sub> , NOx : [ppb]		
	PM <sub>2.5</sub>	SPM	NO	NO <sub>2</sub>	NOx
年間測定時間[hour]	8723	8700	8656	8656	8656
有効測定日数[day]	363	361	361	361	361
1時間値の最大値	92.0	130.0	285.0	107.0	323.0
日平均値の代表値	44.0	61.6	-	56.1	-
日平均値の最大値	67.2	94.3	105.7	64.4	155.8
日平均値の最小値	-1.3	4.6	0.7	5.6	8.6
日平均値の中央値	13.8	20.0	32.6	30.9	65.6
年平均値	15.7	23.6	33.9	31.1	65.0

\*代表値は、PM<sub>2.5</sub>及びNO<sub>2</sub>が年間98%値、SPMが2%除外値

#### 3.2 PM<sub>2.5</sub>濃度の分布

Fig.1に、PM<sub>2.5</sub>濃度の日平均値のヒストグラムを示した。PM<sub>2.5</sub>濃度の出現頻度が最も高いのは、5 μg/m<sup>3</sup>を超え10 μg/m<sup>3</sup>以下となる区間であり、低濃度側の頻度が高く、高濃度側が緩やかな勾配となる分布であった。

Table 1 Environmental quality standard of PM<sub>2.5</sub>, SPM and NO<sub>2</sub>

項目	環境基準	有効測定局 <sup>5)</sup> (年間測定時間)	評価の対象としない測定値 <sup>3)</sup>	環境基準の評価方法 <sup>3)5)</sup>	
PM <sub>2.5</sub>	1年平均値が15 μg/m <sup>3</sup> 以下であり、かつ、1日平均値が35 μg/m <sup>3</sup> 以下であること。	-	1日平均値に係る欠測が1日(24時間)のうち4時間を超える場合における当該1日平均値。また、1年平均値の計算においては、有効測定日が250日に満たないもの。	短期的評価	測定結果の1日平均値のうち年間98%値を代表値として選択して、これを短期基準(1日平均値)と比較する。
				長期的評価	測定結果の1年平均値を長期基準(1年平均値)と比較する。
SPM	1時間値の1日平均値が0.10mg/m <sup>3</sup> 以下であり、かつ、1時間値が0.20mg/m <sup>3</sup> 以下であること。	6,000時間以上	1日平均値に係る欠測が1日(24時間)のうち4時間を超える場合における当該1日平均値。	短期的評価	連続して又は随時に行った測定結果により、測定を行った日又は時間についてその評価を行う。
				長期的評価	年間にわたる1時間値の1日平均値のうち、2%除外値の評価を行う。ただし、1日平均値につき環境基準を超える日が2日以上連続した場合は、このような取扱いは行わない。
NO <sub>2</sub>	1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。			年間にわたる1時間値の1日平均値のうち、98%値の評価を行う。	

1 年間98%値は、年間にわたる日平均値(有効測定日分)につき測定値の高い方から2%の範囲内にある測定値を除外した日平均値の最高値。日平均値の高い方から2%を除外する日数は、小数点を四捨五入して算出。  
2 2%除外値は、年間にわたる日平均値(有効測定日分)のうち、測定値の低い方から98%に相当するもの。低い方から98%にあたる測定日は、小数点を四捨五入して算出。

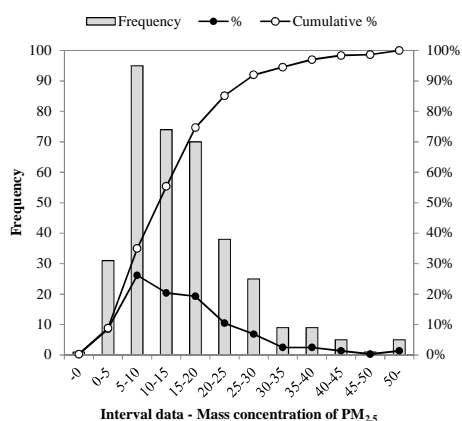


Fig.1 Histogram of daily mean mass concentration of PM<sub>2.5</sub>

### 3.3 解析対象監視項目濃度の時間平均値

Fig.2に 解析対象監視項目濃度の時間平均値の推移を示した。PM<sub>2.5</sub>は13.0～19.4 μg/m<sup>3</sup>, SPMは20.0～25.8 μg/m<sup>3</sup>, NOは14.4～61.2ppb, NO<sub>2</sub>は22.1～40.3ppb, NOxは37.1～98.0ppbの範囲で推移していた。PM<sub>2.5</sub>の濃度変動はSPMより大きく、夜間より昼間の方が高濃度を示していた。

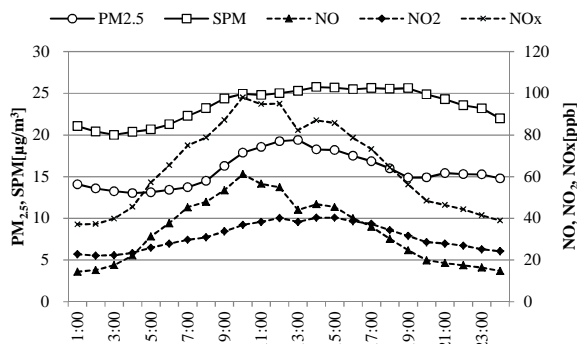


Fig.2 Variations of time mean concentration of all items

### 3.4 解析対象監視項目濃度の月平均値

Fig.3に 解析対象監視項目濃度の月平均値の推移を示した。PM<sub>2.5</sub>は11.9～22.3 μg/m<sup>3</sup>, SPMは13.8～31.7 μg/m<sup>3</sup>, NOは15.5～53.3ppb, NO<sub>2</sub>は21.1～36.3ppb, NOxは36.6～88.4ppbの範囲で推移していた。PM<sub>2.5</sub>濃度は、平成23年2月が最も高く、平成22年10月が最も低かった。

また、Table 3に、PM<sub>2.5</sub>濃度の日平均値が環境基準（短期基準）を超過した日数を、Fig.4に、PM<sub>2.5</sub>濃度の日平均値の分布を月別に示した。これらより、春季を3～5月、夏季を6～8月、秋季を9～11月、冬季を12～2月とすると、夏季においてPM<sub>2.5</sub>濃度の月中央値及び月平均値が高くなるが、夏季以外においても、平成22年5月や11月、平成23年2月のように突発的な高濃度現象の観測によって濃

度変動が大きくなり、月平均値が月中央値より大幅に高くなることが考えられた。

濃度変動が大きくなる要因としては、平成22年5月の環境基準超過4日間（5月4～5日、21～22日）及び平成22年11月の環境基準超過4日間のうち3日間（11月12～14日）で神戸において黄砂が観測された<sup>6)</sup>ことや、佐川ら<sup>7)</sup>や中戸ら<sup>8)</sup>は、平成23年2月3～8日にかけて、九州～東北地域で継続的に観測された広域的なPM<sub>2.5</sub>高濃度現象の主要因を、中国大陸や朝鮮半島からの越境汚染による影響及び都市域における地域汚染の影響によるものと推測しており、本報告における平成23年2月の環境基準超過6日間と時期が一致していたため、同様の要因が考えられた。

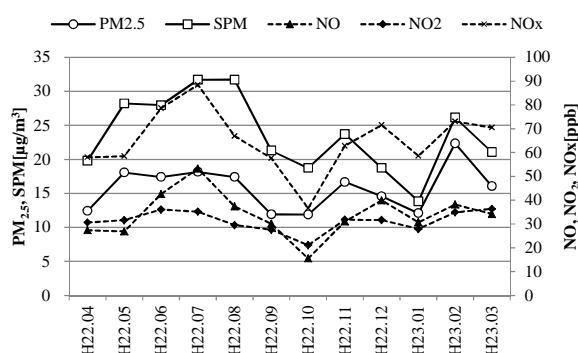


Fig.3 Variations of monthly mean concentration of all items

Table 3 Number of day that environmental quality standard of PM<sub>2.5</sub> was exceeded

	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	Mar.	Total
[day]	0	4	0	0	3	0	0	4	0	1	6	2	20

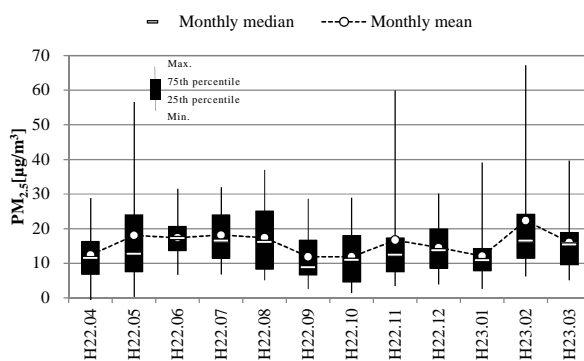


Fig.4 Monthly distribution of daily mean mass concentration of PM<sub>2.5</sub>

### 3.5 PM<sub>2.5</sub>濃度と他項目との比較

Table 4に、PM<sub>2.5</sub>濃度と他の解析対象監視項目濃度との日平均値の相関係数を季節別に示した。

SPMについては、全季節において0.93以上、全期間においても0.92以上であり、通年でPM<sub>2.5</sub>の濃度変動と関係が強かった。

NOについては、全季節及び全期間で0.50未満で

あり、通年でPM<sub>2.5</sub>の濃度変動と関係が弱かった。

NO<sub>2</sub>については、秋季以外で0.62以上、全期間で0.60以上であり、通年でPM<sub>2.5</sub>の濃度変動と関係があった。

NO<sub>x</sub>については、冬季以外で0.50未満、全期間で0.50未満であり、通年でPM<sub>2.5</sub>の濃度変動と関係が弱かった。

Table 4 Coefficient of correlation between daily mean mass concentration of PM<sub>2.5</sub> and concentration of other items

	SPM	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
spring: Mar. ~ May (n=90)	<b>0.954</b>	<i>0.251</i>	<b>0.641</b>	<b>0.434</b>
summer: Jul. ~ Aug. (n=91)	<b>0.936</b>	<i>-0.044</i>	<b>0.662</b>	<i>0.214</i>
autumn: Sep. ~ Nov. (n=90)	<b>0.967</b>	<i>0.182</i>	<b>0.494</b>	<b>0.322</b>
winter: Dec. ~ Feb. (n=88)	<b>0.981</b>	<b>0.415</b>	<b>0.624</b>	<b>0.504</b>
all seasons (n=359)	<b>0.928</b>	<b>0.245</b>	<b>0.609</b>	<b>0.405</b>

"*Italic*" means "*p* > 0.01", **others** mean "*p* < 0.01".

## 結 論

平成22年度に兵庫県が実施したPM<sub>2.5</sub>の常時監視について、打出局（芦屋市）における測定結果を解析し、以下の結果を得た。

PM<sub>2.5</sub>の測定結果は、年平均値が15.7 μg/m<sup>3</sup>、日平均値の代表値が44.0 μg/m<sup>3</sup>であり、長期的評価及び短期的評価ともに環境基準を非達成であった。

PM<sub>2.5</sub>濃度の時間平均値は、SPM濃度より変動が大きく、夜間より昼間の方が高濃度を示していた。

PM<sub>2.5</sub>濃度の月平均値は、平成23年2月が最も高く、平成22年10月が最も低かった。夏季においてPM<sub>2.5</sub>濃度の月中央値及び月平均値が高くなるが、夏季以外においても、突発的な高濃度現象の観測によって濃度変動が大きくなり、月平均値が月中央値より大幅に高くなることが考えられた。

SPM濃度及びNO<sub>2</sub>濃度の日平均値はPM<sub>2.5</sub>濃度と相関が高く、通年でPM<sub>2.5</sub>の濃度変動と関係があった。

## 文 献

- 1) 環境省：微小粒子状物質に係る環境基準について（告示）（2009）
- 2) 環境省：環境白書（2010）
- 3) 環境省：「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について（2010）
- 4) 兵庫県：環境白書（2010）
- 5) 環境省：環境大気常時監視マニュアル 第6版（2010）
- 6) 気象庁：2010年黄砂観測日および観測地点の表、

<[http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_table\\_2010.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2010.html)（参照2011.12.16）>

7) 佐川竜也，長田健太郎，山本勝彦，米持真一，芝和代，国立環境研究所・型研究共同研究グループ：2011年2月の国内におけるPM<sub>2.5</sub>の高濃度現象の解析-常時監視データから見るPM<sub>2.5</sub>濃度の字空間変動について-，第52回大気環境学会講演要旨集，534（2011）

8) 中戸靖子，山神真紀子，米持真一，山田大介，国立環境研究所・型研究共同研究グループ（観測グループ）：2011年2月の国内におけるPM<sub>2.5</sub>の高濃度現象の解析-PM<sub>2.5</sub>中の化学組成の変動について-，第52回大気環境学会講演要旨集，535（2011）

財団法人ひょうご環境創造協会

## 兵庫県環境研究センター紀要 第3号

---

発行 平成 24 年 3 月

発行所 財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

神戸市須磨区行平町 3 丁目 1-27

TEL 078-735-6911 FAX 078-735-7817

ホームページ

<http://www.eco-hyogo.jp/research/hyogo-prefectural-institute/>