

ISSN 2424-1083

季刊 全国環境研会誌

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL LABORATORIES ASSOCIATION

Vol.42 No.2 2017 (通巻 143 号)



目 次

【巻頭言】

環境研の課題はいずこに・・・ 岸本壽男/ 1

【特 集／各学会併設全環研集会・研究発表会】

第57回大気環境学会年会併設特別集会の概要 / 2
日本騒音制御工学会併設全環研協議会騒音振動担当者会議の概要 / 4
第27回廃棄物資源循環学会年会併設研究発表会の概要 / 6
第51回日本水環境学会年会併設研究集会の概要 秋田県健康環境センター/ 8

【報 文】

PM_{2.5}発生源寄与解析の高度化を目指した誘導體化-GC/MS法による
有機マーカー多成分測定法の確立
熊谷貴美代・田子博・齊藤由倫・工藤慎治・飯島明宏/ 10

山地森林域におけるブナの衰退状況評価の試み
—葉緑素計SPAD値と目視衰退度および胸高直径相対成長率との関係—
石間妙子・須田隆一・金子洋平
梶原佑介・濱村研吾・清水英幸/ 16

底質・土壌からの有機フッ素化合物の効率的な抽出法の検討
岩渕勝己・千崎則正・鎌迫典久/ 22

富山湾沿岸生態系を支える河川環境特性に関する研究
—河川から富山湾への物質供給特性—
武藤章裕・天野智順・坂森重治・井上貴史・出口 修/ 28

【環境省ニュース】

環境研究総合推進費の効率的・効果的な推進について
環境省総合環境政策局総務課環境研究技術室/ 32

C O N T E N T S

Multicomponent Analysis for Organic Markers in PM _{2.5} by Silylated GC/MS Method Kimiyo KUMAGAI, Hiroshi TAGO, Yoshinori SAITOH, Shinji KUDO, Akihiro IIJIMA /	10
Evaluation of Tree Decline Level of Beech (<i>Fagus crenata</i>) in Mountainous Forest Taeko ISHIMA, Ryuichi SUDA, Yohei KANEKO, Yusuke KAJIHARA, Kengo HAMAMURA, Hideyuki SHIMIZU /	16
Efficient Extraction of Perfluoroalkyl Acids from Sediment and Soil Katsumi IWABUCHI, Norimasa SENZAKI, Norihisa TATARAZAKO /	22
Analysis of Nutrients and COD Supply by Rivers in ToyamaAkihiro MUTO, Norimasa AMANO, Shigeharu SAKAMORI, Takashi INOUE, Osamu DEGUCHI /	28

◆巻 頭 言◆

環境研の課題はいずこに・・・

岡山県環境保健センター所長 岸 本 壽 男



平成29年4月から全国環境研協議会会長を務めることになりました岡山県環境保健センターの岸本です。微力ではありますが本協議会の活動が充実発展するよう一所懸命取り組みますので、全国の環境研の皆様、ご協力・ご指導のほどよろしくお願いいたします。

さて、岡山県では平成29年3月に「新岡山環境基本計画」の第2次改訂を行い重点プログラムを計画期間の最終年度に向けて見直しを行いました。

すべての県民が明るい笑顔で暮らす「生き生き岡山」と「よりよい環境に恵まれた持続可能な社会」の実現に向け、県民が取り組むべき指針が示されました。

地域での環境課題を克服するため、行政機関だけでなく事業者、県民あがての取り組みを大いに期待するものです。

さて、近年の地球環境問題の深刻さはますます切迫しており、温暖化の進行による集中豪雨や大型台風の発生など異常気象による被害は全国で起こっています。この問題への対応は地方自治体としても急務なものと考えます。本県においても気温の上昇は顕著であり、県内の二酸化炭素排出量削減を目指し、省エネ型のライフスタイル定着を目指して普及啓発事業を展開しております。当センターとしても何か取り組むことが出来ないか、模索中であります。

ところで、本県における光化学オキシダントの発生は平成20年頃から発令回数が増加しております。これは大陸からの移流の影響や温暖化による夏季の気温上昇の影響などに起因していると考えられますが、当センターでは一般環境及びテレメーター接続事業場の常時監視を行うとともにオキシダント注意報の発令を行っており、夏期対策期間中は休日も交代で監視を行っております。

PM2.5については、県内のほとんどの測定局で環境基準を超過しており、全国と比較しても高濃度な状況であります。濃度変動の要因や発生源等の状況を把握するに至ってはいないため、当センターでは、PM2.5の実態を詳細に調査し、地域ごとの発生源別寄与割合を推定する等によって、時間的・地域的な特質の把握を進め、発生源対策の一助とするため鋭意努力しております。

また、指定湖沼である児島湖については、昭和61年度から6期にわたり湖沼水質保全計画に基づき、下水道整備などによる生活排水対策や工場事業場の上乘せ排水規制などの各種施策を推進し、水質は近年緩やかな改善傾向にあるが未だ環境基準は達成されていません。平成29年3月に第7期湖沼水質保全計画を策定し、引き続き環境保全対策を推進することとしたところです。

COD、全窒素濃度は汚濁負荷量削減と同調して低下していますが、全リン濃度は、汚濁負荷量削減率ほどには低下していない状況にあります。

そこで、児島湖の水質汚濁メカニズムのさらなる解明に向け、流入河川のうち水質改善の遅い倉敷川について、その流域の支流や用水路の水質、水量、底泥の状況などを現在詳細に調査しているところです。

緊急時の対応として、河川への油の流出などの水質汚濁事象や魚類の斃死時の水質検査は不定期に年間20から30件程度あります。近年では、土壤汚染発覚時の周辺地下水等の水質検査も増加しており、ますます迅速な対応、体制整備が求められています。

このため当センターでは、農薬類の一斉分析法の開発や緊急時連絡網の整備、検査者のスキルアップの研修なども行っているところです。

地域での環境課題の対応として調査研究を実施するのみならず、試験検査の信頼性確保の向上、研究成果の県民へのフィードバックなど環境研としての課題や役割は多大なものとなっております。

しかしながら、環境研を取り巻く環境は大変厳しくなっており、人員、予算の削減により調査研究を支える人材の確保・育成がままならない現実がありますが、これまで培われた調査研究の志を大切にし、コンパクトな研究所なりに創意工夫を凝らし、環境研としての役割を果たしていきたいと思っております。

特にシンクタンク機能の充実、長年にわたる環境モニタリングや調査研究の知見により科学的な側面からの政策提言を行うことで行政の施策立案に役立つことが最重要課題だと考えております。

＜特 集＞各学会併設全環研集会・研究発表会

第57回大気環境学会年会併設特別集会の概要

秋田県健康環境センター

第57回大気環境学会年会併設特別集会は、平成28年9月8日に北海道大学工学部（北海道札幌市）で開催された。

本年度は、平成25年度から平成27年度にかけて実施された国立環境研究所と地方環境研究機関等との共同研究（以下Ⅱ型共同研究）「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」をテーマとした。PM2.5は、自治体の垣根を越えて取り組むべき問題であり、Ⅱ型共同研究の成果について情報を共有することで、参加者の知識向上と研究のさらなる発展を目的とした。

集会は、板野泰之氏（大阪市立環境科学研究所）と山神真紀子氏（名古屋市環境科学調査センター）を座長として9題の講演が行われ、その概要は以下のとおりである。

（１）第5期共同研究の概要

（国立研究開発法人 国立環境研究所 菅田 誠治）

本共同研究は、地方環境研究機関等から57機関が参加して行われ、Ⅱ型共同研究としては最大の規模を誇る研究となった。第5期研究では研究グループを6つに分け、それぞれのグループが組織的に研究を進めた。また、各グループの研究が絡み合うことで、より高いレベルでの研究がすすめられた。

（２）2014年2月に発生したPM2.5高濃度事象の

要因解析—広域観測とモデル

（群馬県衛生環境研究所 熊谷 貴美代）

PM2.5の広域高濃度事象が確認された2014年2月24～28日にかけ、日本各地においてPM2.5の24時間、または6時間観測を行った。この事象では、期間の前半は日本海側や西日本の広範囲でPM2.5が高濃度となり、優勢成分は SO_4^{2-} であった。一方で期間の後半は、関東や瀬戸内で高濃度となり、その優勢成分は NO_3^- であった。これらの地域では越境汚染由来の SO_4^{2-} の増加に、地域内で生成した NO_3^- が上乘せられて、PM2.5が高濃度になったと考えられた。関東以外の地域において越境汚染の影響が、関東地域において地域汚染の影響がそれぞれ高いことが示唆された。

（３）閉鎖性海域周辺におけるPM2.5汚染に関する一考察

（愛知県環境調査センター 梶田 奈穂子）

全国のPM2.5質量濃度データが蓄積され、その結果から日平均値や年平均値の上位局の多くが瀬戸内海周辺に存在していることが明らかになった。全国における常時監視データを解析した結果、2012年度における年平均値の上位100局のうち、6割が閉鎖性海域周辺地域の測定局であった。また、日平均値濃度区分別の割合を解析した結果、上位局では $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上である割合が多かった。閉鎖性海域周辺地域において高濃度が観測された代表的な7事例を解析した結果、風速が低く、汚染物質が拡散しにくい状況下であったことが共通していた。

（４）全国PM2.5成分分析結果から見た高濃度日に

おける地域別/季節別化学組成の特徴

（群馬県衛生環境研究所 熊谷 貴美代）

2011、2012年度の全国PM2.5成分分析結果を利用してPM2.5の高濃度日における組成の特徴把握を目的に解析を行った。九州地方では、 SO_4^{2-} 濃度が高い高濃度日が多く、春冬に集中して発生していた。中国・四国地方でも同様の傾向がみられたが、 SO_4^{2-} と NO_3^- が同程度に多い混合パターンもみられた。東海・近畿地方では、春夏に SO_4^{2-} 濃度が高い高濃度日が多かったが、秋冬にOCや NO_3^- 濃度が高い日も存在した。関東・甲信越地方では、 NO_3^- またはOCが多い組成パターンが多く、 SO_4^{2-} と NO_3^- の混合パターンも発生していた。地域や季節によって高濃度日組成は異なっていた。

（５）全国多地点におけるPMF解析結果と抽出された

因子の特徴

（名古屋市環境科学調査センター 池盛 文数）

PMF解析に要する試料数は、マニュアルにおいて100以上用いるよう推奨されているが、実際は300以上の試料を用いることで安定した解析結果が得られる傾向にあった。全国17地点でのPMF解析結果より、複合因子も含めると、

全ての地点で硫酸塩（重油由来及び石炭由来）、硝酸塩及び道路交通の各因子が抽出された。また、16地点で土壌、15地点で海塩がそれぞれ抽出された。各因子は複合因子として抽出されることが多く、特に土壌や道路交通といった因子が他の因子と複合されて抽出されることが多かった。

（６）化学輸送モデルを用いたPM_{2.5}の発生源寄与解析 （神奈川県環境科学センター 小松 宏昭）

化学輸送モデルを用いた地域別の発生源寄与解析では、SO₄²⁻について良好な結果が得られた一方、OCやNO₃⁻では十分な再現性が得られなかった。また、関東地域（神奈川県大和市役所測定局）及び東海・近畿地域（奈良県天理局）の発生源寄与解析では、SO₄²⁻について地域外からの寄与が大きく、その寄与割合は東海・近畿地方でより大きかった。NO₃⁻については、どちらも地域内の寄与割合が大きくなっており、大気環境の改善には広域的な対策と地域的な対策が必要であると示唆された。また、排出量削減効果を検討したところ、排出量を50%削減することにより、PM_{2.5}濃度の減少が見込まれるが、NO_x排出量等の減少によりオキシダント濃度が上昇する結果となった。

（７）全国常時監視データを用いたPM_{2.5}の 年平均及び日平均に関する考察 （埼玉県環境科学国際センター 長谷川 就一）

PM_{2.5}の年平均値は、2011～2013年度の期間においてほぼ横ばいであったが、98%値は2013年度に上昇傾向がみられた。また、PM_{2.5}濃度は経度が増すにつれて低下する「西高東低」の傾向が、日本全域での観測から確認された。また、西日本ほどPM_{2.5}日平均値が15 µg/m³未満となる割合が少なく、25～35 µg/m³の出現割合が多い傾向が明確にみられた。PM_{2.5}の削減シミュレーションでも、高濃度日の削減では年平均環境基準の達成は望めず、15～35 µg/m³となる低～中濃度日を減らしていくことが重要だと考えられる。

（８）PM_{2.5}測定法に関する研究 （元京都府保健環境研究所 山川 和彦）

PM_{2.5}自動測定機の日内変動パターンの類似性に着目して局地汚染性の高い測定地点の抽出を行ったところ、機種依存性の影響が示唆された。また、標準測定法との並行測定の結果、1日平均値では一致性が認められたが、昼夜別平均値では極端な乖離が認められた。PM_{2.5}の負値は、国内で主に稼働している5機種全てで確認されたが、その出現割合については機種ごとに大きなばらつきがあった。最も出現頻度が高い機器において、負値が出現した回数は年間350回程度であった。自動測定機の維持管理

で実施されている空試験の際の1時間値を解析したところ、現在のマニュアルでは評価対象とされていない標準偏差が機種によって大きく異なること、すなわち、測定機種によって1時間値の測定精度が異なることが分かった。

（９）第6期共同研究の目的と概要

（（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所 山本 勝彦）

第6期共同研究では、これまでの研究とともに越境汚染等の広域汚染についての研究も進めていきたいと考える。また、瀬戸内地域の閉鎖性水域等、局所汚染が考えられる地域についての研究も進めていきたいと考える。測定や結果の解析について、意欲のある機関は積極的に連絡いただきたい。

本集会では、大学や企業、自治体職員等から120名を超える参加があった。企画部会として開催した過去の特別集会と比較しても、多くの方々にご参加いただき、Ⅱ型共同研究により行われてきた研究の数々が高い関心を集めているのだと改めて感じられた。

＜プログラム＞

座長：大阪市立環境科学研究所 板野 泰之
名古屋市環境科学調査センター 山神 真紀子
司会：秋田県健康環境センター 佐藤 健

（１）第5期共同研究の概要

国立環境研究所 菅田 誠治

（２）2014年2月に発生したPM_{2.5}高濃度事象の

要因解析－広域観測とモデル

群馬県衛生環境研究所 熊谷 貴美代

（３）閉鎖性海域周辺におけるPM_{2.5}汚染に関する一考察

愛知県環境調査センター 梶田 奈穂子

（４）全国PM_{2.5}成分分析結果から見た高濃度日に

おける地域別/季節別化学組成の特徴

群馬県衛生環境研究所 熊谷 貴美代

（５）全国多地点におけるPMF解析結果と抽出された

因子の特徴

名古屋市環境科学調査センター 池盛 文数

（６）化学輸送モデルを用いたPM_{2.5}の発生源寄与解析

神奈川県環境科学センター 小松 宏昭

（７）全国常時監視データを用いたPM_{2.5}の

年平均及び日平均に関する考察

埼玉県環境科学国際センター 長谷川 就一

（８）PM_{2.5}測定法に関する研究

元京都府保健環境研究所 山川 和彦

（９）第6期共同研究の目的と概要

（（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所 山本 勝彦）

＜特 集＞各学会併設全環研集会・研究発表会

日本騒音制御工学会併設全環研協議会 騒音振動担当者会議の概要

秋田県健康環境センター

日本騒音制御工学会併設全環研協議会騒音振動担当者会議は愛知県環境調査センターが開催事務局となり、平成28年11月18日に名城大学天白キャンパス（名古屋市）で開催された（参加者38名）。

特別講演2題，一般講演3題の講演及び全国環境研協議会騒音小委員会の活動報告が行われた。

環境省の出口氏からは，風力発電施設から発生する騒音等への対応について，これまでに得られた知見等に基づく風力発電施設騒音の評価の考え方が示された。今後は具体的な測定・評価手法を定めた測定評価マニュアルが策定，公表される予定である。

環境省の下田代氏からは，平成27年4月の特定計量機器検定検査規則（検則）の主な改正点や，検則の改正に伴う各種の騒音測定・評価マニュアルの改正について説明があった。環境基準等についてはその時々最新の知見や技術の変化により改正されていくものであり，当該マニュアルを参考として適切な騒音評価を行ってほしいとのことであった。

神奈川県横島氏からは，東海道新幹線沿線における騒音及び地盤振動の現状並びに，騒音・振動対策について報告があった。騒音対策では防音壁の嵩上げ対策により騒音レベルの低減効果が確認されたが，振動対策ではシートパイル打設等の対策や地盤の性質も関係し，有効な場合とそうでない場合があるため，今後も有効な事例を積み重ねることが重要となる。

名古屋市の樋田氏からは，低騒音舗装，遮音壁（低層，高層）の騒音低減効果について報告があった。低騒音舗装では，施工8年後においても約2dBの低減効果を維持した。また，低層遮音壁は遮音壁背後地上高さ1.2mで1dB，高層遮音壁は同じく遮音壁背後地上高さ1.2mで8dBの低減効果がみられた。

千葉県山本氏からは，市町村職員等を対象に開催している騒音・振動測定技術講習会の受講生のアンケート調査から得られた改善点や，これらを踏まえた講習会実施マニュアルの作成について報告があった。講習会につ

いては苦情対応事例の情報交換や即実務対応ができるレベルの機器操作研修の要望が多かった。

千葉県の石橋氏からは，全環研協議会騒音小委員会の活動状況及び平成25年度から平成27年度にかけて行われた共同研究についての報告があった。航空機騒音に係る新環境基準の測定評価等に関する研究については，WECPNL年間値と L_{den} 年間値に広範囲にわたり良好な直線関係を示すこと等が示された。「音色の目安」作成調査については，騒音の周波数分析を実施し，カテゴリごとに騒音の周波数測定を整理して，苦情対応時の苦情者説明や子供にしか聞こえない高周波問題の基礎資料に活用されている。3カ年の調査では，十分な基礎データが集まらなかったため，引き続き共同研究テーマとして継続することとなった。

さいたま市の城氏からは，前回の共同研究に引き続き行われる「音色の目安」作成調査について説明があった。主要な測定場所で引き続き騒音の周波数分析データを蓄積していくこととしており，参加者に対しても共同研究への参加の働きかけがされた。

東京都門屋氏からは，新たな共同研究テーマとなった騒音の個人暴露に関する調査研究について説明があった。研究手法としては，場所ごとの騒音と暴露時間の積算値を用いて，騒音暴露量を推計する方法を検討している。

＜会議次第＞

1 開会（事務局あいさつ）

鈴木 利典（愛知県環境調査センター所長）

2 特別講演

(1) 風力発電施設から発生する騒音等への対応について

出口 裕也（環境省水・大気環境局大気生活環境室）

(2) 騒音測定・評価マニュアルの改正について

下田代 洋一（環境省水・大気環境局自動車環境対策課）

3 一般講演

(1) 神奈川県内における新幹線鉄道騒音・振動の現状

横島 潤紀（神奈川県環境科学センター）

(2) 道路交通騒音対策の騒音低減効果について

樋田 昌良（名古屋市環境科学調査センター）

(3) 効果的な騒音・振動測定技術研修について

山本 真理（千葉県環境研究センター）

(2) 全環研協議会 騒音小委員会の活動報告（第二期音
色の目安）

城 裕樹（さいたま市健康科学研究センター）

(3) 全環研協議会 騒音小委員会の活動報告（騒音の個
人暴露）

門屋 真希子（東京都環境科学研究所）

5 閉会

4 全環研協議会騒音小委員会の活動報告

(1) 全環研協議会 騒音小委員会の活動報告（経緯及び
結果概要）

石橋 雅之（千葉県環境研究センター）

＜特 集＞各学会併設全環研集会・研究発表会

第27回廃棄物資源循環学会年会併設研究発表会の概要

秋田県健康環境センター

平成28年9月28日に和歌山大学において、全国環境研協議会と廃棄物資源循環学会試験検査法研究部会との共催で、第27回廃棄物資源循環学会年会併設研究発表会が開催された。本発表会の概要は、以下のとおりである。

第1部 廃棄物研究発表会

（座長：（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所 矢吹 芳教）

（1）都市ごみ焼却工場の焼却主灰、めっき排水処理汚泥の熱しゃく減量が大きくなる要因の検討 （大阪市立環境科学研究所 酒井 護）

都市ごみ焼却施設では、完全燃焼がされていたとしても主灰の熱しゃく減量が大きくなる事例がある。また、工程で有機物を使用していないめっき工場での排水処理汚泥の熱しゃく減量が大きくなる事例もある。これらの熱しゃく減量が大きくなる要因について検討した。

都市ごみ焼却施設では、焼却主灰に吸収された水分が変化した水と水の重量により、熱しゃく減量が大きくなると考えられる。焼却主灰による水分の吸収は、長期間にわたり進行することから、採取後乾燥までの保存期間が長くなれば熱しゃく減量は大きくなると考えられる。

めっき排水処理汚泥については、汚泥中の金属水酸化物の水と水等の重量により、熱しゃく減量が大きくなっている場合があると考えられる。

熱しゃく減量は、600度の加熱で揮発する無機物の重量により、組成によっては大きな値となることがある。そのため、都市ごみ焼却施設における不完全燃焼や、汚泥の無機性を評価する際には、炭素分の測定等、別の指標を併用することが必要となる場合があると考えられる。

（2）塩化揮発による落じん灰からの金属分離

（鳥取県衛生環境研究所 有田 雅一）

ストーカ式焼却施設から排出される落じん灰には、Cu、Pb、Zn等の有用金属が高濃度に含まれている。そこで、一般廃棄物焼却施設から排出される落じん灰へ塩化揮発法を適用することで、落じん灰に含まれる有用金属の回

収及び重金属濃度の低減を目的とし、これらの金属の分離濃縮について実証機による検討を行った。

揮発分離した金属を冷却工程で回収し、ICP-AESにより分析した。回収物はCu、Pb、Znを主成分とするものであった。この結果より、落じん灰を分離排出し、塩化揮発による金属回収を行う新たなリサイクル技術としての活用が期待される。

（3）富山県における地域特性に応じた食品廃棄物

リサイクルの更なる推進に関する研究
（富山県環境科学センター 神保 有亮）

事業系食品廃棄物に着目し、富山県内における食品廃棄物の現状から見た、食品廃棄物のリサイクルの更なる推進について検討した。

堆肥化は、堆肥の原料と利用先が重要となる。近年、富山県内の家畜飼育数は減少傾向にあり、堆肥原料となる畜産廃棄物が将来的に不足することも考えられ、食品廃棄物による代替が期待できると考えられる。

バイオガス化施設では、年間3千トンほどの食品廃棄物の受入余力があることから、食品廃棄物の搬入を促進することで、バイオガスの生産量及びリサイクル率が向上すると考えられる。また、これにより、焼却施設では含水率の高い食品廃棄物の受入量が減少することとなり、焼却及び発電効率の向上が期待される。

飼料化には、常に一定の品質の食品廃棄物を一定量調達する必要がある。現状では、排出された食品廃棄物の分別精度の課題から、県外の食品廃棄物も収集している。これらのことから、飼料化の更なる推進は困難であると考えられるため、啓発活動等による食品廃棄物の分別精度の向上が重要であると考えられる。

（4）一般廃棄物不燃ごみの適正処理に関する調査研究

（埼玉県環境科学国際センター 川崎 幹生）

一般廃棄物不燃ごみに混入している化粧品や医薬品等には、無機・有機様々な化学成分が含まれており、製品によってかなりの汚濁負荷があることが分かった。そこで、一般廃棄物不燃ごみ組成調査から、不燃ごみ中に含

まれる化粧品等及びそれらの容器内に残存する内容物量について求め、次のとおり考察した。

不燃ごみ中の化粧品と医薬品等を比較すると、約9割が化粧品であり、マニキュア、染毛剤、口紅が多く見られた。また、未開封のものや、事業者が排出したと思われるものも散見された。

第2部 情報交換会

（司会：秋田県健康環境センター 伊藤 悠）

（1）産業廃棄物の検定方法について

（環境調査研修所 藤森 英治）

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係るJIS K1020（2013）で新たに採用された事項の実際の廃棄物試料への適用性検討業務」が、平成27年度に実施された。

フッ素、シアン、六価クロムの流れ分析法の適用について、フッ素及びシアンは蒸留を行うことで適用可能である。しかし、六価クロムは測定液の濁りが問題となることが予測されるため、適用不可であった。

カドミウム、鉛、銅、亜鉛、ニッケルのキレート樹脂による分離濃縮法の適用について、ばいじん及び鉍さいには適用可能であった。しかし、燃えがら及び汚泥については、回収率の低下が見られ、適用不可であった。

ヒ素の前処理時のアスコルビン酸添加効果について、アスコルビン酸添加の有無による違いは認められなかった。しかし、有機ヒ素化合物を含む試料の前処理等について、さらなる検討が必要である。

有機塩素化合物について、水銀を使用しないイオンクロマトグラフ法は、アルカリ性試料溶液の中和に二酸化炭素を使用することで適用が可能であった。しかし、測定精度や検出下限値等の検討が必要となる。

（2）地環研とのネットワークに基づく災害時の

緊急調査手法の開発

（国立研究開発法人 国立環境研究所 中島 大介）

東日本大震災の被災地における大気環境モニタリングは、発災2ヶ月半後に行われた。その結果、測定した30地点全てにおいて、常時監視対象物質は環境基準値以下であった。しかし、石巻津波被災地における大気中POPs濃度は、海水由来と思われるNa等の無機元素と共に減少していた。これは被災直後にはより高濃度汚染があった可能性と、被災直後からの調査の必要性を示した。

米国では、災害時における緊急環境調査チームや、緊急環境調査研究機関ネットワーク等の体制が確立されている。日本では、前述した体制は確立されていないが、熊本地震の際には発災4日後に現地調査等が行われた。

ここで、災害時の緊急調査における課題は、①緊急時における網羅分析とバイオアッセイの有用性と手法としての信頼性、②緊急時における自治体・地環研・大学・

民間企業・学会等の役割と連携体制、③平時データの重要性等が挙げられると考える。

（3）熊本地震での災害廃棄物対策—D.waste.netと

地環研との連携—

（国立研究開発法人 国立環境研究所 遠藤 和人）

熊本地震で実施された国環研と埼玉県環境科学国際センターによる現地石綿調査について報告があった。

D-waste.netとは、災害対応力向上のための人的、物的支援ネットワークのことである。平時には、知見や経験の集積・分析、地方自治体の事前の備えを支援しており、発災時には、情報収集・分析、円滑・適正・迅速な災害廃棄物の処理実施に向けた支援を行っている。また、環境省は、機能維持のため国環研や廃棄物資源循環学会等と連携し、人材確保・人材育成を行っている。

D-waste.net経由での支援に対する課題として、次の3点が挙げられる。①D-waste.netの認知度が低い。②地環研はD-waste.netのメンバーではないため、D-waste.net経由での依頼では動きにくい。③現地調査等の支援活動を実施する場合、派遣費用の負担者が定まっていない。

地環研は、環境衛生という観点で知見が豊富であり、自治体研究機関なので、自治体支援としては極めて適切な機関だと考える。

＜プログラム＞

第1部 廃棄物研究発表会

座長：（地独）大阪府立環境農林水産総合

研究所 矢吹 芳教

（1）都市ごみ焼却工場の焼却主灰、めっき排水処理

汚泥の熱しゃく減量が大きくなる要因の検討

大阪市立環境科学研究所 酒井 護

（2）塩化揮発による落じん灰からの金属分離

鳥取県衛生環境研究所 有田 雅一

（3）富山県における地域特性に応じた食品廃棄物

リサイクルの更なる推進に関する研究

富山県環境科学センター 神保 有亮

（4）一般廃棄物不燃ごみの適正処理に関する調査研究

埼玉県環境科学国際センター 川崎 幹生

第2部 情報交換会

司会：秋田県健康環境センター 伊藤 悠

（1）産業廃棄物の検定方法について

環境調査研修所 藤森 英治

（2）地環研とのネットワークに基づく災害時の

緊急調査手法について

国立研究開発法人 国立環境研究所 中島 大介

（3）熊本地震での災害廃棄物対策—D.waste.netと

地環研との連携

国立研究開発法人 国立環境研究所 遠藤 和人

＜特 集＞各学会併設全環研集会・研究発表会

第51回日本水環境学会年会併設研究集会の概要

秋田県健康環境センター

第51回日本水環境学会年会併設研究集会は、平成29年3月17日に熊本大学黒髪キャンパス（熊本市）にて開催された。今年度の集会は、メインテーマを「大規模災害時における環境研究所の対応」として4題の報告が行われた。座長は、秋田県健康環境センター環境保全部長の大渕志伸が務めた。各報告の概要は、以下のとおりである。

1. 地震による被害状況及び復旧・復興への取組状況

（熊本県保健環境科学研究所 小原 敦美）

平成28年4月14日及び4月16日の2度にわたり、最大震度7の地震が熊本の地を襲った。この地震による避難者は、最大で県民の約1割に相当する18万人を超えた。また、ライフラインが広範囲で寸断され、阿蘇大橋の崩落や、土石流の発生、熊本城の石垣崩落等の被害が発生した。県民生活や地域経済は多大な影響を受け、今なお復旧途上にあるが、全国から温かいご支援を頂き本当に感謝している。

熊本県保健環境科学研究所のある宇土市でも、4月14日の前震では震度5強を、4月16日の本震では震度6強を観測し甚大な被害が発生した。当研究所では、外壁タイルや天井材の落下、高架水槽タンクや廊下の亀裂等の施設への被害、試薬やガラス器具の落下および分析機器が使用不能になる等の器物への被害が発生した。一部業務は、7日間の水道停止に伴い停滞した。また、地震の応急対応業務のため当研究所から、4月から9月までの間に延べ101名の職員を派遣し、復旧・復興に係る支援を行った。

当研究所では、地震が地下水に及ぼす影響を把握することを目的に湧水調査を実施した。上益城から熊本市東部地域にかけて5地点、南阿蘇地域6地点、阿蘇地域5地点において調査を実施し、測定項目はイオン成分と金属成分とした。採水は、地震発生から8ヵ月の間に各地点3回（1地点のみ2回）実施した。その結果、イオン成分のヘキサダイアグラムに大きな変化は見られず、一

部の金属成分で一時的な濃度上昇が確認されたものの、時間の経過とともに収束する傾向が確認され、今回の地震で地下水質そのものが大きく変化したことはないと考えられた。

2. 東日本大震災による被害と復旧への取組

そして「福島県環境創造センター」の出発

（福島県環境創造センター 鈴木 仁）

平成23年3月11日14:46に発生した東日本大震災は、福島県内でも最大震度6強を記録し、住家の全壊約1万5千棟、半壊約8万棟等大きな被害が発生した。福島県環境センター（以下、環境センター）でも、建物の損壊はなかったが、分析機器や書庫、実験器具が倒壊する等の被害が生じた。震災後1週間は、断水等のライフラインの問題の他、避難や原子力災害対策本部派遣等により職員が不足し、復旧作業は進まなかった。また、放射能汚染への恐れから、設備や機器の点検業者等が本県内に来ない等、分析を再開するまでには1ヵ月以上の期間を要した。

当時の県の業務は、震災・東電事故対応が最優先とされ、その他の業務は必要最小限とされた。環境センターの業務は、平成23年6月から再開された。ダイオキシン類の分析、環境学習関連事業等は休止されたが、東電事故による警戒区域、計画的避難区域を除き、水質、大気、廃棄物関係の主要事業は、ほぼ通常どおり行われた。平成24年度からは、ダイオキシン類を含め震災前とほぼ同等の内容で、各種調査分析業務が実施された。

また、平成27年10月に福島県環境創造センターが、環境の回復・創造に取り組むための調査研究、情報発信、教育支援を行う中核的施設として三春町に新設され、環境センターの業務が引き継がれた。国立環境研究所および日本原子力研究開発機構が入居し、放射能や汚染廃棄物、災害廃棄物等に関する専門的研究を行っている。福島県も、この2機関と連携・協力して、放射線計測、除

染、汚染廃棄物の処理、Cs の環境動態等に関する研究を行っている。このような新しい動きがある一方、東電事故による帰還困難区域の中には、平成 23 年 3 月 11 日から復旧すら始まっていない地域が残っていることも忘れてはならない。

3. 地環研とのネットワークに基づく

災害時の緊急調査体制構築と調査手法開発の必要性 (国立研究開発法人 国立環境研究所 中島 大介)

災害から免れた命、そして被災地で人命救助や復旧活動に携わる人々の安全を担保するため、緊急時環境調査は必要である。しかし、国立環境研究所（以下、国環研）が、東日本大震災発生時に調査を開始できたのは 3 ヶ月後であった。この調査から、経時的に大気汚染が改善する傾向が見られたことから、震災直後には、より高濃度の汚染物質の飛散が推測され、環境や健康への影響が懸念された。しかし、震災直後の調査が行えなかったため、影響の度合いは不明なままである。

この教訓を受け、国環研では、平成 24 年度に災害時等の緊急時環境調査を実現することを目的とし、所内に緊急時環境調査体制検討タスクフォースを立ち上げた。米国では、環境保護庁スタッフが災害発生時直後に現地状況確認に入り、規模や状況によっては緊急環境調査チームや緊急環境調査研究機関ネットワーク等の専門家チームと連携して対応にあたる体制が整っている。しかし、日本では緊急時環境調査に関する連携体制が構築できていない。大規模災害では、被災した自治体の調査・分析体制も停止していることが想定されるが、他の自治体が県境を超えて調査・分析を行う事も現制度では難しい。災害等の緊急時に一元化した環境調査・分析等の対応を行えるよう、日本における緊急時環境調査機関ネットワークとして、国環研が中心となり、各自治体の相互支援が可能な連携協力体制の構築を提案したい。

4. 事故、災害時の緊急分析を想定した

前処理方法と化学物質データベース構築の取り組み (広島県立総合技術研究所

保健環境センター 木村 淳子)

広島県では、平成 24 年に発生した化学コンビナート事故時に緊急環境調査を実施した。この対応時に、標準品の確保、分析方法がない物質への対応、基準値未設定の物質の評価、定量下限値の取り扱い、平常時のモニタリングデータがなく測定値の比較検討が行えない等の問題点が明らかとなった。このような事案に対応するためにも、事前の準備が必要である。

広島県では、サンプリング、分析、物質の性質等をま

とめた化学物質データベースの作成を進めている。データベースは、広島県のコンビナートの企業が保有する物質のうち、事故時に環境汚染リスクが高い物質及び県内で排出・移動量が多い PRTR 対象物質を収録した。有事の際に、研究員以外でも現場で使用可能なものとするため、できるだけ一般的で明快な表現とした。また、行政、分析機関および企業で情報を共有できるものとした。このデータベースは、今後も更新を重ね、災害時に環境汚染のリスクが高い物質を追加していく予定である。また、収録対象物質は、各自治体で重複すると考えられるため、地方環境研究所が協力しデータベースの拡充を図ることが可能であると考えている。

また、事故や災害時の環境分析には、より迅速性が求められる。分析時間において、高い比率を占める前処理について、迅速化・簡易化を可能にする迅速前処理カートリッジを開発した。これは、GC/MS 用試料作成用の簡易型液-液抽出法であり、電源不要で操作時間が 10 分以下での前処理が可能である。今後は、LC/MS 用試料の前処理や土壌試料の前処理法としての適用を検討する予定である。また、全国の自治体と情報交換をして情報共有を図りたいと考えている。

本集会を開催するにあたり、第 51 回日本水環境学会実行委員の方々、熊本県保健環境科学研究所職員の方々および発表者の方々に格別の御協力をいただいた。この場をお借りして心からのお礼を申しあげる。

＜プログラム＞

座長：秋田県健康環境センター 大淵 志伸

司会：秋田県健康環境センター 生魚 利治

第 1 部 大規模災害時における環境研究所の対応

(9:05～11:35)

1. 地震による被害状況及び復旧・復興への取組状況

熊本県保健環境科学研究所 小原 敦美

2. 東日本大震災による被害と復旧への取組、

そして「福島県環境創造センター」の出發

福島県環境創造センター 鈴木 仁

3. 地環研とのネットワークに基づく

災害時の緊急調査体制構築と調査手法開発の必要性

国立研究開発法人 国立環境研究所 中島 大介

4. 事故、災害時の緊急分析を想定した

前処理方法と化学物質データベース構築の取り組み

広島県立総合技術研究所 保健環境センター

木村 淳子

第 2 部 総合討論 (11:35～11:55)

<報 文>

PM_{2.5}発生源寄与解析の高度化を目指した 誘導体化-GC/MS法による有機マーカー多成分測定法の確立*

熊谷貴美代**・田子博**・齊藤由倫**・工藤慎治***・飯島明宏***

キーワード ①有機炭素 ②二次生成 ③植物起源 ④レボグルコサン ⑤PMFモデル

要 旨

PM_{2.5}の主要成分でありながら解明の遅れている有機粒子について、動態や発生源に関する新たな知見を得るために、発生源の指標となる有機マーカー成分の多成分測定法を検討した。手法検討にあたっては、地方自治体において実施されている大気汚染常時監視PM_{2.5}成分測定に適用できることを前提とした。対象成分は、バイオマス燃焼マーカーのレボグルコサンのほか、ジカルボン酸、ピノン酸、2-メチルテトラロールなど28成分とした。誘導体化-GC/MS法を用いてレボグルコサンとの同時分析メソッドを確立した。本手法を用いて有機マーカーを含むPM_{2.5}観測データセットを取得して発生源寄与解析を行ったところ、従来よりも多くの発生源因子を抽出できることが確認された。

1. はじめに

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の対策を推進していくためには、PM_{2.5}の二次生成機構を含む挙動の解明や発生源寄与評価が必要である。PM_{2.5}の発生源は多岐にわたり、それぞれの発生源からは特徴的な指標物質、指標元素が排出されることがある。発生源の指標となる物質を定量することで、その地域における発生源寄与割合を推計することができ、PM_{2.5}の効果的な発生源対策を考えることが可能となる。地方自治体で実施されている大気汚染常時監視PM_{2.5}成分測定において、主要成分 (イオン成分、炭素成分) と併せて元素成分などが測定項目に含まれているのはこうした理由によるものである。

PM_{2.5}の主要成分の一つである有機成分には、燃焼系発生源等から排出される一次有機粒子 (POA) と人為起源/植物起源VOCから二次生成する二次有機粒子 (SOA) が存在するが、POA/SOAの存在比や各発生源の寄与は把握されておらず、有機粒子の挙動や発生源寄与の解明が大きな課題となっている。有機粒子に関しては、既往研究において様々な発生源に対応した指標成分 (マーカー) が特定されている。最も代表的な有機マーカーとしては、バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンが挙げられる¹⁾。そのほか植物起源SOA (BSOA) のマーカーでは、 α -ピネン由来のピノン酸やイソプレン由来の2-メチルテトラロール類が挙げられる。また、光化学反応が盛んな時に

はジカルボン酸類が増加することが知られている。さらには生物起源一次粒子 (BPOA)、調理、自動車などの発生源についてもそれぞれに対応したマーカーが提案されている。炭素成分の測定と併せてこれらの有機マーカーを測定することで、有機粒子の発生源に関する新たな知見が得られると期待される。

レボグルコサンについては、一般的に誘導体化-GC/MS法によって測定され¹⁻³⁾、平成26年に環境省PM_{2.5}成分測定マニュアル⁴⁾に追加された。この方法は、レボグルコサンだけでなくヒドロキシ基やカルボキシ基をもつ有機物も検出可能である。そこで、本研究では、誘導体化-GC/MS法を用いてレボグルコサンと同時に多成分の有機マーカーを測定する手法を検討した。本稿では、その分析手法を述べるとともに、この手法で測定した有機マーカーを利用した発生源寄与解析結果についても報告する。

2. 対象成分

PM_{2.5}中の有機化合物は微量であるため、サンプリングにはハイボリュームエアサンプラが使用されることが多い。しかし、本研究では大気汚染常時監視におけるPM_{2.5}成分調査に適用することを想定し、標準採取法 (ローボリュームエアサンプラ) で採取されたPM_{2.5}試料を対象とした。

対象成分を表1に示す。対象成分は、ピノン酸 (α -ピ

*Multicomponent Analysis for Organic Markers in PM_{2.5} by Silylated GC/MS Method

**Kimiyo KUMAGAI, Hiroshi TAGO, Yoshinori SAITOH (群馬県衛生環境研究所)

***Shinji KUDO, Akihiro IJIMA (高崎経済大学)

ネン由来BSOAマーカー), 2-メチルテトロール類 (イソプレネン由来BSOAマーカー), ジカルボン酸類 (C₃~C₉) (光化学反応マーカー), レボグルコサンおよびマンノサン (バイオマス燃焼マーカー), アラビトール (生物起源一次有機粒子 (BPOA) マーカー), 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopaneおよび17 α (H), 21 β (H)-hopaneのホパン類 (自動車マーカー) など28成分である。なお, 有機マーカーには表1に掲載していない成分 (例えばマンノース, マンニトール, キシリトール, ステラン類など) もあり, これらの成分も検討した。しかし, 誘導体化の反応効率にばらつきが見られたり夾雑物ピークとの分離ができないなど分析上の問題が確認された成分や後述する大気観測において実サンプルからの検出率が顕著に低かった成分は対象外とした。

表1 有機マーカー対象成分

発生源	化合物	種類	ref
バイオマス燃焼	Levogluconan	Anhydrosugar	1, 5, 6
	Mannosan	Anhydrosugar	
	Vanillic acid	Aromatic carboxylic acid	
	β-Sitosterol ^{a)}	Sterol	
光化学反応, SOA	Malonic acid	Dicarboxylic acid	7, 8
	Maleic acid	Dicarboxylic acid	
	Succinic acid	Dicarboxylic acid	
	Glutaric acid	Dicarboxylic acid	
	Adipic acid	Dicarboxylic acid	
	Pimelic acid	Dicarboxylic acid	
	Suberic acid	Dicarboxylic acid	
	Azelaic acid	Dicarboxylic acid	
	Malic acid	Dicarboxylic acid	
	Phtalic acid	Dicarboxylic acid	
光化学反応, ASOA			
BSOA (isoprene)	2-methylthreitol 2-methylerythritol	Polyalcohol Polyalcohol	9-11
BSOA (α-pinene)	Pinonic acid	Organic acid	12
BPOA	Glucose	Sugar	11, 13, 14
	Arabitol	Sugar alcohol	
調理	Cholesterol	Sterol	15-18
	Linoleic acid	Fatty acid	
	Oleic acid	Fatty acid	
燃焼ほか ^{b)}	Dodecanoic acid	Fatty acid	19
	Tridecanoic acid	Fatty acid	
	Tetradecanoic acid	Fatty acid	
	Hexadecanoic acid	Fatty acid	
自動車, 化石燃料燃焼	17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane	Hopane	19
	17 α (H), 21 β (H)-hopane	Hopane	

a) 農業残渣由来。植物コレステロールの一種で調理からも排出される可能性がある。
b) 自然起源と人為起源があり, 発生源は複数存在する。

3. 分析方法

3.1 試薬

抽出溶媒および試験液調整用にジクロロメタン, メタノール, ヘキサン (いずれも5000倍濃縮) を用いた。誘導体化試薬は, N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA) に10% クロロトリメチルシラン (TMCS) が混合された試薬 (BSTFA + 10%-TMCS) を用い

た。標準物質は, 純度98%以上の市販品を用いた。ただし2-メチルテトロール類 (2-メチルスレイトール, 2-メチルエリスリトール) に関しては市販されている標準品がないため, 類似構造をもつmeso-エリスリトールで代用した。ホパン類はホパン・ステラン混合標準 (NIST SRM2266) を用いた。

標準原液は, 各標準物質をそれぞれアセトニトリル (HPLC用) 等 (ただし, meso-エリスリトールはメタノール溶媒を, 糖, 糖アルコール, C₁₂~C₁₆カルボン酸, リンゴ酸, フタル酸はアセトニトリル/メタノール混合溶媒を, ステロール類はトルエン溶媒をそれぞれ使用) に溶解し, 1 mg/mLの濃度に調整した。さらに溶媒の種類毎に各標準原液を一定量混合し, 混合標準溶液 (0.1 mg/mL) を調整した。

内標準物質は, レボグルコサン-d7およびケトピン酸を使用した。これらも上記と同様にアセトニトリルに溶解し, 内部標準液 (0.5 mg/mL) を調整した。

3.2 試験液の調整

試料フィルタ (石英繊維フィルタ, 47 mmφ) の1/2枚を切り取り, 共栓付褐色遠沈管 (10 mL) に入れ, 内部標準液2 μL (各1 μg相当) をそれぞれ添加した。これにジクロロメタン/メタノール (2:1 (v/v)) を5 mL加え, 15分間超音波をかけて対象物質を抽出した。親水性PTFEシリンジフィルタを装着したガラス製シリンジを用いて, 抽出液の全量をろ過した。このろ液にN₂ガスを穏やかに吹き付けてほぼ乾固するまで溶媒を揮散した。これに誘導体化試薬のBSTFA + 10%-TMCSを50 μL添加し, ドライバスを用いて70°Cで2時間加熱し, 測定対象物質や内標準物質の誘導体化 (トリメチルシリル化) を行った。その後, ジクロロメタン/ヘキサン (1:1 (v/v)) を350 μL加え, GC/MS用の試験液とした。

3.3 GC/MS分析

GC/MSに使用したカラムおよび分析条件を表2に示す。基本的には表2のMethod Aで測定が出来るが, ホパン類, コレステロール, β-シトステロール, オレイン酸, リノール酸に関しては, PM_{2.5}ローボリュームエアサンプラで採取したフィルタ試料では試料量が十分でない可能性があったため, その場合は, より高感度で検出できるMethod B (sim/scan法) で同じ試験液を用いて別途測定した。表3に各成分の保持時間と定量用質量数を示す。なお, 表3のデータは, 個々の標準物質をシリル化処理後にGC/MSで分析し, 保持時間およびMSスペクトルを得て決定したものである。

表2 GC/MS分析条件

	Method A	Method B
Column:	Agilent DB-5MS, 60 m×0.25 mmID×0.25 μm	
Oven temp.:	60°C (1min) - 10°C/min - 200°C - 5°C/min - 300°C (15min)	60°C (1min) - 15°C/min - 300°C (20min)
Carrier gas:	He 1 mL/min	He 1 mL/min
Injection:	Spritless, 1 μL	Spritless, 2 μL
Inlet temp.:	270°C	270°C
Interface temp.:	280°C	280°C
Ionization:	EI, 70eV	EI, 70eV
Ion source temp.:	230°C	230°C
Detection mode:	scan	sim/scan

表3 有機マーカー（トリメチルシリル化）のリテンションタイムと定量イオン

Compounds	RT	Base ion fragments	Compounds	RT	Base ion fragments
Malonic acid	12.77	233	Tetradecanoic acid	22.15	285
Maleic acid	14.26	245	Glucose	22.67, 23.86	204
Succinic acid	14.39	247	Hexadecanoic acid	25.29	313
Glutaric acid	15.65	261	Linoleic acid	28.03	337
Malic acid	16.69	233		(18.34) ^a	
(meso Erythritol)	16.93	217	Oleic acid	28.11	339
Adipic acid	17.04	275		(18.3) ^a	
2-methylthreitol	17.36	219	Cholesterol	44.64	329
Pinonic acid	17.51	171		(30.89) ^a	
2-methylerythritol	17.62	219	β-Sitosterol	50.68	396
Pimelic acid	18.41	289		(36.76) ^a	
Dodecanoic acid	19.18	257	17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane ^b	43.21	191
Mannosan	19.58	333		(29.56) ^a	
Phtalic acid	19.78	295	17 α (H), 21 β (H)-hopane ^b	45.37	191
Suberic acid	19.79	303		(31.57) ^a	
Levoglucosan	19.86	333			
Arabitol	19.96	307	IS		
Tridecanoic acid	20.65	271	Levoglucosan-d7	19.80	339
Vanillic acid	20.84	297		(14.78) ^a	
Azelaic acid	21.26	317	Ketopinic acid	17.36	239
				(13.48) ^a	

a: GC/MS条件Method Bで測定した場合のリテンションタイム

b: 誘導体化物ではない

3.4 検量線の作成

各種標準溶液を用いて、測定対象物質の添加量が0.1 ~ 5 μg及び内標準物質が各1 μgになるようにリアクティブアルに添加し、標準濃度系列を作成した。パイアル内の標準溶液に穏やかに窒素ガスを吹き付け、ほぼ乾固するまで溶媒を除き、3.2節に示した操作と同様に対象物質と内標準物質の誘導体化を行い、各濃度の試験液を調製した。

これらをGC/MSで測定し、測定対象物の誘導体化物及び内標準物質の誘導体化物の定量用質量数のピーク強度比を求め、検量線を作成した。なお、内部標準として有機酸はケトピン酸、糖類はレボグルコサン-d7を用いた。図1に検量線の例を示す。アゼライン酸、脂肪酸、ステロール類は低濃度域で傾きが小さくなる傾向があり、二次曲線または濃度範囲を低濃度域・高濃度域に限定した検量線を作成したほうがよいと考えられた。

3.5 大気中濃度の算出

対象物質の大気中濃度は次式により算出した。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{S}{s} \times 1000$$

C : 大気中のPM_{2.5}に含まれる分析対象物質の濃度 (ng/m³)

Q_s : 試料中の分析対象物質の量 (μg)

Q_t : ブランク試料中の分析対象物質の量 (μg)

V : 大気試料捕集量 (m³)

S : PM_{2.5}試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)

3.6 添加回収試験

PM_{2.5}実試料（石英フィルタ、2014年8月1日、前橋において採取）を用いて、添加回収試験を行った。添加量は、各成分2 μgとし、上記の方法により有機マーカー成分測

定を行った。その結果、レボグルコサンは回収率101%, その他の成分は70%~127%の範囲であった。

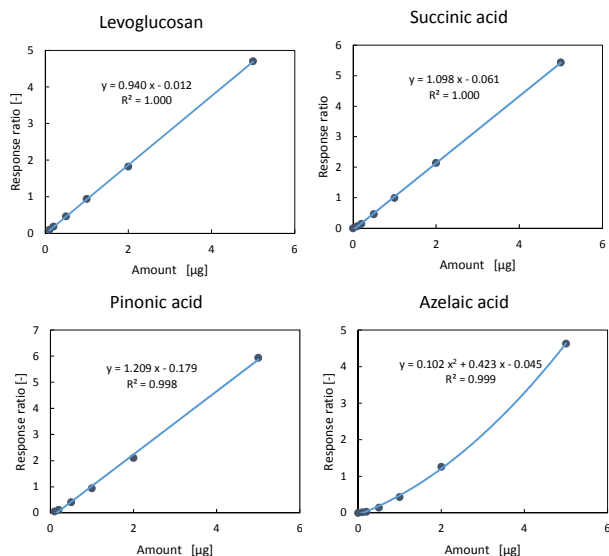


図1 検量線の例（レボグルコサン、コハク酸、ピノン酸、アゼライン酸）

4. 発生源寄与解析事例

有機マーカーを含む成分データセットを用いて、正値行列因子分解モデル（PMFモデル）による発生源寄与解析を行えば、有機粒子に関連する発生源寄与の推定が可能になると考えられる。そこで、本研究では、常時監視PM_{2.5}成分調査と同じ手法で採取したPM_{2.5}試料について、上記分析法を用いて有機マーカーの測定を行った。観測結果から、各種有機マーカーの挙動についていくつかの知見²⁰⁾が得られたが、ここでは、有機マーカーを含むPM_{2.5}成分データセットを用いたPMF解析結果の概要を解析事例として以下に示す。

4.1 観測概要

都市地点（埼玉県さいたま市、埼玉大学）、郊外地点（群馬県前橋市、前橋一般局）、森林地点（群馬県前橋市、赤城山山頂付近、国設赤城酸性雨測定局）において、2014年12月~2015年10月の四季の各季節2週間、PM_{2.5}成分測定を実施した。PM_{2.5}採取方法（ローボリュームサンブラによる24時間採取）およびイオン成分、炭素成分、元素成分の測定は、環境省マニュアル²¹⁾に従い実施した。

4.2 発生源寄与解析概要

PMF解析（PMF 5.0）に用いたデータセットは表4に示すとおりである。データスクリーニングの際、検出下限未

満の試料数が多い成分、再現性が悪い成分などは対象外とし、実際に使用した有機マーカー成分は17成分であった。

解析の結果、有機マーカーを含まないデータセットで解析を行った場合（既往研究²²⁻²⁴⁾では、広域汚染、自動車、硝酸塩、重油燃焼、硫酸塩、土壌+道路粉じん等の6~7因子が分解されるケースが多い）に比べ、より多くの因子が抽出され（表4）、発生源の寄与を詳細に把握できた。本研究で抽出された因子は、バイオマス燃焼、イソプレン由来BSOA、モノテルペン由来BSOA、BPOA、調理、都市ローカルOAなどを含む12因子であった。有機粒子に関する発生源因子が抽出されたことが本研究で新たに得られた知見である。なお、観測データおよび解析結果の詳細については、環境研究総合推進費研究課題【5-1403】終了報告書²⁵⁾を参照されたい。

表4 有機マーカーに着目した発生源寄与解析事例

観測地点数：	3地点（都市、郊外、森林）
調査期間：	2014年12月、2015年5-6月、8月、10月（各14日間）
試料数：	n=167
データ項目：	38項目
(内訳)・PM _{2.5} 質量濃度	
・イオン成分（8）	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , (COO) ₂ ²⁻
・炭素成分（2）	OC, EC
・元素成分（10）	Al, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb
・有機マーカー成分（17）	Levoglucosan, Malonic acid, Succinic acid, Glutaric acid, Adipic acid, Azelaic acid, Malic acid, Phthalic acid, Pinonic acid, 2-methyltetrols, β-sitosterol, Arabinol, Glucose, C16 acid, Linoleic acid, Oleic acid, 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane
解析結果：	抽出因子12因子 バイオプライマリー、モノテルペン由来BSOA、イソプレン由来BSOA、調理、都市ローカルOA、バイオマス燃焼、自動車+道路粉じん、硝酸塩、硫酸塩（重油燃焼）、硫酸塩（広域汚染・石炭燃焼）、広域汚染、土壌

5. まとめ

本研究では、PM_{2.5}中の有機粒子について、動態や発生源に関する新たな知見を得るために、常時監視PM_{2.5}成分調査の中で実施可能な有機マーカー多成分測定方法を検討した。誘導体化-GC/MS法により有機マーカー28成分の分析条件を確立した。本手法は、PM_{2.5}成分測定項目になっているレボグルコサンとの同時分析が可能であるため、既にレボグルコサン測定を実施している地方自治体では、新たに機器整備をすることなく測定対象物質を追加することで比較的容易に導入できると考えられる。ただし、前処理操作においては多少熟練を要するので、導入の際には回収率など事前確認されることが望ましい。

都市、郊外、森林地点でPM_{2.5}の四季観測を行い、有機マーカーを含むPM_{2.5}成分データセットでPMF解析を行ったところ、従来よりも詳細な発生源寄与評価が可能にな

ることが確認された。すなわち、本手法を用いれば、従来の発生源寄与解析では一つの因子に複数の発生源からの影響が混在した状態で発生源因子が抽出されてしまうという問題点が改善されると考えられる。

本手法については、「誘導体化-GC/MS法によるPM_{2.5}中の有機マーカー多成分測定法」としてマニュアルを作成し、当研究所のホームページにて公開予定である。本マニュアルを活用して頂き、今後、様々な地点において有機マーカーの観測データが蓄積されれば、国内における有機粒子の発生源や二次生成に関する知見が集積されるとともに、PM_{2.5}の効果的な発生源対策に資する科学的知見が得られると期待される。

6. 謝辞

本研究は、環境省の環境研究総合推進費（5-1403）により実施しました。また大気観測において埼玉大学・関口和彦准教授にご協力頂いたほか、赤城地点では国設測定局の利用に関して環境省大気環境課にご協力頂きました。ここに感謝申し上げます。

7. 引用文献

- 1) Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G., Oros D.R., Elias V.O., Fraser M.P., Rogge W.F., Cass G.R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, **33**, 173-182, 1999
- 2) 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦: さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分. エアロゾル研究, **21**, 38-44, 2006
- 3) Kumagai K., Iijima A., Shimoda M., Saitoh Y., Kozawa K., Hagino H., Sakamoto K.: Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282-291, 2010
- 4) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル-レボグルコサン測定法. 2014
- 5) Kourtchev I., Hellebust S., Bell J.M., O'Connor I.P., Healy R.M., Allan A., Healy D., Wenger J.C., Sodeau J.R.: The use of polar organic compounds to estimate the contribution of domestic solid fuel combustion and biogenic sources to ambient levels of organic carbon and PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland. *Sci. Total Environ.*, **409**, 2143-2155, 2011
- 6) Hays M.D., Fine P.M., Gerona C.D., Kleeman M.K., Gullett B.K.: Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmos. Environ.*, **39**, 6747-6764, 2005
- 7) Kawamura K., Ikushima K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2227-2235, 1993
- 8) Kawamura K., Kasukabe H., Barrie L.A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmos. Environ.*, **30**, 1709-1722, 1996
- 9) Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P., Andreae M.O., Araxo P., Maenhaut W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, **303**, 1173-1176, 2004
- 10) Claeys M., Wang W., Ion A.C., Kourtchev I., Gelencser A., Maenhaut W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.*, **38**, 4093-4098, 2004
- 11) Kourtchev I., Ruuskanen T., Maenhaut W., Kulmala M., Claeys M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2761-2770, 2005
- 12) Claeys M., Szmigielski R., Kourtchev I., Van der Veken P., Vermeylen R., Maenhaut W., Jaoui M., Kleindienst T., Lewandowski M., Offenberg J.H., Edney E.O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1628-1634, 2007
- 13) Graham B., Guyon P., Taylor P.E., Artaxo P., Maenhaut W., Glovsky M.M., Flagan R.C., Andreae M.O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Geophys. Res.*, **108**, 4766, doi:10.1029/2003JD00399, 2003
- 14) Kourtchev I., Claeys M., Warnke J., Hoffmann T., Maenhaut W.: Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany. *Chemosphere*, **73**, 1308-1314, 2008
- 15) Schauer J.J., Kleemann, M.J., Cass, G.R., Simoneit B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1566-1577, 1999
- 16) Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R., Simoneit

- B. R. T. : Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 567-75, 2002
- 17) Kleeman M. J., Robert M. A., Riddle S. G., Fine P. M., Hays M. D., Schauer J. J., Hannigan M. P. : Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. *Atmos. Environ.*, **42**, 3059-3075, 2008
- 18) He L. Y., Hu M., Huang X. F., Zhang Y. H., Tang X. Y. : Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing. *Sci. Total Environ.*, **259**, 167-176, 2006
- 19) Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T. : Sources of fine organic aerosol, 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636-651, 1993
- 20) 熊谷貴美代, 田子博, 齊藤由倫, 木村真也, 工藤慎治, 飯島明宏 : 都市, 郊外, 森林地点におけるPM_{2.5}同時観測—有機マーカー成分の挙動. 第57回大気環境学会年会講演要旨集, p. 413, 2016
- 21) 環境省 : 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル
- 22) 鈴木亮太, 吉野彩子, 兼保直樹, 高見昭憲, 林政彦, 原 圭一郎, 渡邊泉, 畠山史郎 : 長崎県福江島・福岡県福岡市におけるエアロゾル金属成分の特徴と発生源推定, 大気環境学会誌, **49**, 15-25, 2014
- 23) 齊藤勝美, 伏見暁洋, 田邊潔, 佐藤圭, 藤谷雄二, 高見昭憲 : 2013 年夏季関東における微小粒子の広域観測 —PMF による発生源寄与推定のアプローチ—. エアロゾル研究, **30**, 42-52, 2015
- 24) 船坂邦弘, 酒井護, 加田平賢史, 浅川大地, 古市裕子, 奥勇一郎 : PMF法による大阪市内におけるPM_{2.5}発生源因子の解析. 大阪市立環境科学研究所報告, **77**, 65-70, 2015
- 25) 群馬県衛生環境研究所, 高崎経済大学 : 有機マーカーに着目したPM_{2.5}の動態把握と正値行列因子分解モデルによる発生源寄与評価 (5-1403), 環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書, 2017 (in press)

<報 文>

山地森林域におけるブナの衰退状況評価の試み*

—葉緑素計SPAD値と目視衰退度および胸高直径相対成長率との関係—

石間妙子**・須田隆一**・金子洋平**・梶原佑介**・濱村研吾**・清水英幸***

キーワード ①SPAD値 ②目視衰退度 ③胸高直径相対成長率 ④ブナ ⑤英彦山

要 旨

ブナ林の衰退が見られる英彦山と衰退が見られない脊振山において、2010年から2015年までの6年間、ブナを対象に葉のクロロフィル濃度と相関するSPAD値（葉緑素計SPAD-502で示される値）、目視判断による葉色衰退度、樹木の目視衰退度、および樹木の胸高直径を計測・評価した。これらの指標の関係性について、一般化線形混合モデルを用いて解析・検討した結果、SPAD値は葉色衰退度と有意な負の相関関係にあり、目視衰退度とも概ね負の相関が認められた。SPAD値と胸高直径相対成長率とは正の相関傾向にあった。調査時期によってはこれらの傾向に当てはまらない場合もあったが、SPAD値が最大となる8～9月では相関関係が比較的強く見られた。これらの結果から、目視衰退度や樹木の成長率と併せ、8～9月にSPAD値の計測を複数年実施することが、総合的なブナの衰退状況評価に有用であると考えられた。

1. はじめに

ブナ林は、日本の冷温帯を代表する落葉広葉樹林で、北海道南部から九州まで広範囲に分布している。自然性の高い極相林として存続している地域も多く、豊かな生物多様性を育む森林を形づくっている。福岡県内には5か所の山地にブナの自然林が分布している。ブナ林面積が最も広い英彦山では、1991年の台風19号による被害を受け、その後もブナ林の衰退が進行している。このため、著者らは、英彦山ブナ林および対照地として設定した脊振山ブナ林において、2010年からブナの衰退状況に関する調査研究を行っている。

樹木における衰退状況の評価にあたっては、目視による衰退度（逆の定義としては、活力度または健全度）評価が環境調査や樹木医学における診断方法としてよく使用されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。このような目視評価は、簡便で有効な方法ではあるが、調査者の経験や能力に結果が左右されるなどの問題点が指摘されている²⁾。

目視による定性的な衰退度評価に対して、樹木の生理活性を定量的に評価することが可能と考えられている葉緑素計（SPAD-502、コニカミノルタ）が使用されはじめている。葉緑素計による計測結果はSPAD値という数値で示され、単位面積あたりのクロロフィル濃度と高い相関

が認められている⁵⁾⁶⁾。このため、客観的かつ定量的な衰退状況の評価方法として、SPAD値の実用化が期待される。

そこで、本報では、2010年から2015年までに評価を行ったブナのSPAD値、目視衰退度および胸高直径相対成長率の調査・算出結果を示すとともに、樹木の衰退状況を示すと考えられるこれらの3つの指標の関係性について解析・検討した結果について報告する。

2. 調査地および調査木

英彦山（標高1,199m）は、福岡県と大分県との県境に連なる英彦山地の主峰で、山嶺は南から北へ南岳、中岳、北岳の3峰に分かれており、標高1,000m以上に県内最大面積のブナ自然林（ブナ－シラキ群集）が広がっている⁷⁾。英彦山におけるブナ林の衰退現象は、1991年の台風19号被害の後遺症であるとの報告もあり⁸⁾、今なお高木の枯死が続いている。また、最近、シカ食害による林床植生の劣化や後継樹の更新阻害が急激に進行し、ブナ林の健全性はさらに低下している。

脊振山（標高1,050m）は、福岡県と佐賀県との県境に連なる脊振山地の最高峰で、福岡平野の南部に位置する。福岡県側の北斜面は比較的急傾斜で、ブナ自然林（ブナ－シラキ群集）が見られる⁷⁾。これまでの調査において脊

*Evaluation of Tree Decline Level of Beech (*Fagus crenata*) in Mountainous Forest

**Taeko ISHIMA, Ryuichi SUDA, Yohei KANEKO, Yusuke KAJIHARA, Kengo HAMAMURA (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

***Hideyuki SHIMIZU (国立環境研究所) National Institute for Environmental Studies

振山では森林衰退が認められていないことから、英彦山の対照地として選定した。

以上の2地域において、調査木として、英彦山北岳周辺のブナ10本（標高約1,150m、福岡県田川郡添田町）および脊振山頂西側のブナ9本（標高約950～1,000m、福岡市早良区）を選定した。調査木の選定にあたっては、SPAD値の計測に配慮して、枝葉が手に届く位置にあり、その枝が可能な限り日当たりのよい状態となっている高木を選定するよう留意した。

3. 方法

3.1 目視衰退度の評価

目視による樹木衰退度の評価は、環境省「土壌・植生モニタリング手引書」²⁾の方法に基づき、樹勢、樹形、枝の成長量、梢端の枯損、枝葉の密度、葉の変形度、葉の大きさ、葉色、葉の障害の9項目を目視により評価した。樹勢および樹形は5段階、それ以外は4段階で評価され、値が高いほど生育状態が悪いことを意味する。本手引書の方法では、個々の測定項目の基準は示されているものの、総合評価の基準が示されていない。そこで、本報では、堀⁴⁾の方法に準じ、計9項目の評価値の平均値を総合的な衰退度の値（総合評価値）とし、以降の統計解析に用いた。ただし、枯死の場合は、樹勢および樹形が4となり、他の項目が空欄となるため、総合評価値を4とした。

調査は、前述した計19本のブナを対象に、2010～2015年にかけて実施した。葉の変形度、葉の大きさ、葉色、葉の障害の4項目については、展葉期間中に毎月確認し、その他の項目については毎年10～11月頃に1回評価を行った。

3.2 SPAD値の計測

SPAD 値を計測するため、各調査木から比較の日当たりのよい枝を3本選び、各枝から10枚ずつの葉をランダムに選択し（つまり各調査木につき計30枚の葉を計測）、葉緑素計（SPAD-502、コニカミノルタ）を用いてSPAD 値を計測した。

調査は2010～2015年にかけて、原則としてブナの展葉期間である5～10月の6か月間、毎月実施した。しかし、年によっては落葉時期が遅いこともあるため、その場合は11月上旬にも実施した。ただし、落葉により計測可能な本数が半分に満たなかった場合には、3.4に示す統計解析は行わなかった。調査日は原則として各月の月上旬としたが、下旬に実施した場合には、結果の表では翌月のデータとして示した。また、英彦山では、2013年に1本のブナが枝折れによりSPAD 値の計測が困難になり、2014年には別の1本のブナが枯死したことから、これらの樹木については、それ以降SPAD 値の計測は行

わなかった。

3.3 相対成長率の算出

樹木の衰退状況を表す指標の一つとして、相対成長率（RGR）を計測した。RGRは目視衰退度の評価の際に計測した胸高直径を用い、次式により算出した。

$$RGR = \frac{\ln(X_{t_2}) - \ln(X_{t_1})}{t_2 - t_1}$$

ただし、 X_{t_2} :当該年($t_2=0$)の胸高直径、 X_{t_1} :2年前($t_1=-2$)の胸高直径とする。

当該年のSPAD値は、前年の秋から当該年の秋までの肥大成長と正の相関関係にあると予想されるが、調査木が比較的樹齢の進んだ大径木が多いため、1年間のみでは胸高直径に顕著な増加が見られないことから、本研究では2年間の値を用いることとした。

3.4 データ解析

英彦山と脊振山の間で目視衰退度、SPAD値、胸高直径の相対成長率（以下、直径RGRとする）に差があるかを評価するため、目視衰退度と直径RGRについては調査年ごとに、SPAD値は調査時期ごとに t 検定を行った。

樹木衰退度の指標としてSPAD値が有用であるか否かを明らかにするため、SPAD値と、目視衰退度の評価項目の一つである葉色、目視衰退度の総合評価値、直径RGRとの関係性を、一般化線形混合モデル（以下、GLMMとする）により評価した。GLMMでは、2012年～2015年の各調査月に計測された調査木ごとのSPAD平均値（30枚の葉の平均値）を目的変数とし、葉色、目視衰退度、または直径RGRを固定因子の独立変数とした。本調査では、英彦山と脊振山という異なる山地で調査を行っているため、調査地の違いをランダム因子として組み込んだ。また、各固定因子の間には、有意ではないものの相関関係が認められる場合があったため、GLMMは各要因で別々に行った。なお、方法3.2で記述したとおり、2013年に1本、2014年以降は2本のブナでSPADの計測ができなくなったことから、これらの個体はGLMMの解析から除外した。つまり、データ数は2012年が19、2013年が18、2014年と2015年が17である。

以上の統計解析は、R3.2.2（R development core team 2015）により行った。

4. 結果と考察

4.1 目視衰退度

英彦山における目視衰退度の総合評価値は、最小の個体が0、最大の個体が4となり、10個体全体の平均値は、2010年の0.47から2015年の0.97へと増加していた（図1）。

英彦山では、2014年に1個体が枯死したため、全体の衰退度は特に2014年以降に増加した。脊振山における目視衰退度の総合評価値は、最小の個体が0、最大の個体が0.89となり、9個体全体の平均値は、2010年の0.14から2015年の0.23へとわずかに増加していた（図1）。両地域の値には、 $P < 0.05$ の有意水準では有意差は認められなかったものの、 $P < 0.1$ では2010年、2012年、2014年、2015年に有意差が認められた。以上のことから、英彦山ブナ林における森林衰退の進行が示される結果となった。

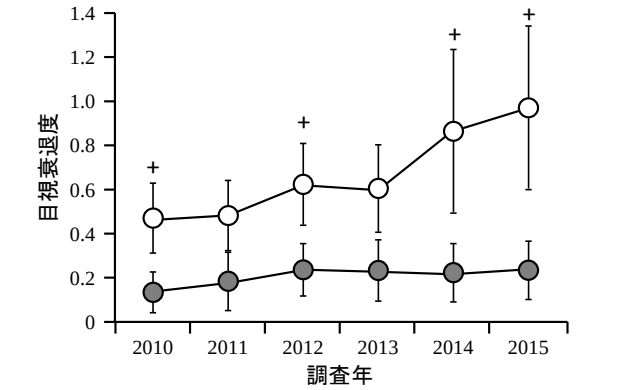


図1 英彦山(○)と脊振山(●)における目視衰退度の総合評価値の経年変化
平均値±標準誤差を示す。+はt検定により有意差($P < 0.1$)があることを示す。

4.2 SPAD値

SPAD値は、いずれの年および調査地においても、春から夏にかけて値が高くなり、8～9月に最大に達し、10月以降に低くなるという季節変化が見られた（図2）。なお、2015年については、英彦山と脊振山のどちらも9月のSPAD値が例年に比べて低下していた。この年は、8月25日に九州北部に大型の台風15号が上陸し、平野部でも倒木や建造物の損壊などの風害が生じたことから、台風の影響で葉が傷み、SPAD値が低くなったと判断される。このSPAD値の異常値が生じた2015年9月のデータを除くと、SPAD値が最大となる8月および9月の調査地ごとの平均値は、43.9～48.1の間を取り、6年間での平均は、英彦山では8月に45.8、9月に45.7、脊振山では8月に45.4、9月に45.7となった。また、8月および9月のSPAD値を英彦山と脊振山で比較した結果、いずれの年も有意差は認められなかった。落葉広葉樹のクロロフィル濃度は落葉前に大きく減少することが知られており⁹⁾、今回の結果においても同様の傾向が見られた。しかし、いずれの年も、他の時期に比べると秋季は調査木による値のばらつきが大きい傾向が見られた。

なお、本調査期間中に1本のブナが枯死したが、この個体のSPAD値は、例年に比べて枯死の前年に低い値を示し

た。1事例のデータであるため、普遍性の証明にはさらにデータを収集する必要があるが、同一木のSPAD値を経年的に計測することによって、SPAD値の低下からブナの衰退の進行や枯死の予測可能性が示唆された。

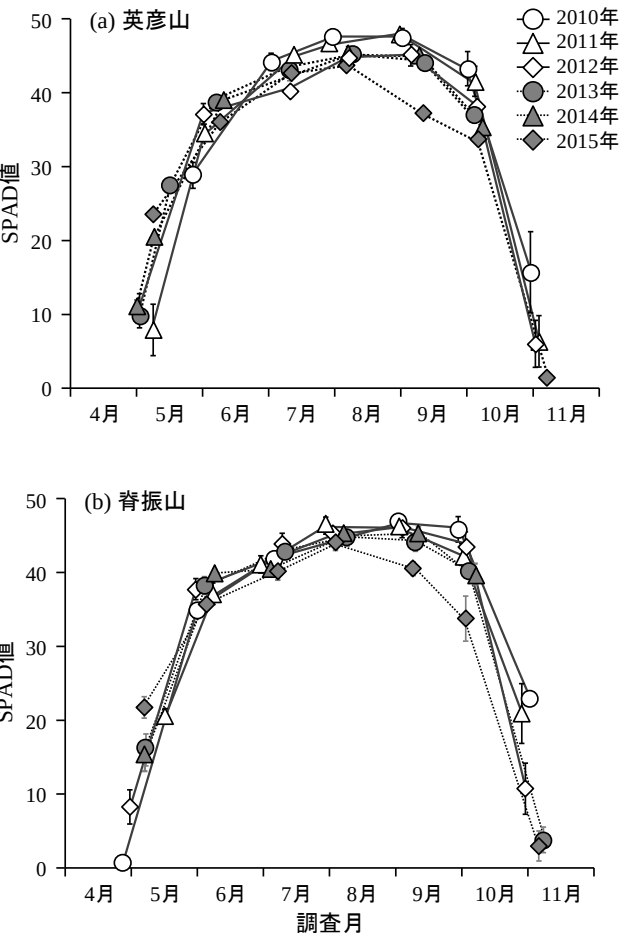


図2 英彦山(a)と脊振山(b)におけるSPAD値の季節変化
平均値±標準誤差を示す。

表1 調査木の樹高、胸高直径、胸高直径相対成長率
数値は平均値±標準誤差を示す。英彦山における調査木の数は、2010～2013年は10本、2014～2015年は9本である。脊振山は期間を通じて9本である。

調査地	調査年	樹高 (m)	胸高直径 (cm)	胸高直径 相対成長率 (cm/cm/year)
英彦山	2010	12.7±1.0	44.1±3.3	—
	2011	12.9±1.1	44.3±3.5	—
	2012	12.9±1.1	44.5±3.4	0.0064±0.0032
	2013	12.9±1.1	44.6±3.4	0.0039±0.0016
	2014	12.9±1.2	45.6±3.7	0.0024±0.0013
	2015	12.9±1.3	45.8±3.6	0.0047±0.0023
脊振山	2010	10.4±0.6	38.8±2.6	—
	2011	10.4±0.6	39.1±2.6	—
	2012	10.4±0.6	39.3±2.6	0.0063±0.0018
	2013	10.3±0.6	39.7±2.6	0.0071±0.0013
	2014	10.3±0.6	40.0±2.6	0.0088±0.0019
	2015	10.3±0.6	40.2±2.5	0.0087±0.0026

4.3 相対成長率

2012～2015年における直径RGRの平均値は、英彦山、脊振山で、それぞれ0.0024～0.0064, 0.0063～0.0088year⁻¹を示した(表1)。2012年は両地域ともほぼ同様の値であったが、2013年以降は脊振山の方が高い値を示し、2014年には有意な差異が認められ、英彦山に比べて脊振山の方が樹幹の肥大成長量が大きい傾向が見られた。

目視衰退度の総合評価値と直径RGRとの関係性を評価するため、GLMMを行ったところ、有意性は認められないものの、いずれの年も負の相関関係にあった。このことから、樹木の衰退状況を評価する指標の一つとして、胸高直径から算出した直径RGRも有用なデータであると考えられる。

4.4 SPAD値と目視衰退度・相対成長率との関係

SPAD値と目視衰退度の評価項目の一つである葉色との関係をGLMMにより評価した。葉色は4段階で評価され、目視で色が薄いほど値が高くなる。この葉色の評価値が高い個体ほどSPAD値が低くなるという仮説を立て、4年間で実施した計25回の調査データを解析した。その結果、仮

説どおりに回帰係数の傾きが負であったのは全体の92%にあたる23回で、そのうち15回は有意性が認められた(表2)。

次に、SPAD値と目視衰退度の総合評価値との関係をGLMMにより評価した。目視衰退度が高い個体ほどSPAD値が低くなるという仮説を立て解析した結果、仮説どおりに回帰係数の傾きが負であったのは全体の76%にあたる19回で、そのうち2012年7月、9月、2013年6月、7月、8月、9月の6回は有意性が認められた(表2)。残りの6回は、有意性は認められないものの、係数の傾きが仮説と逆の正の関係にあり、特に2014年に仮説と逆の関係が多く見られた。SPAD値はクロロフィル量を反映しており、現在の葉の活性に関係しているが、目視衰退度の総合評価値には葉色以外にも多くの項目を含み、樹形など過去の影響が加味されるため、相関関係が見られなくなる可能性がある。しかし、展葉期(5月)や落葉期(10月)を除くと、仮説どおりの負の相関関係が見られることが多かった。2014年の値が異常であるかどうかについては、更なるデータの蓄積と解析が必要であろう。

SPAD値と直径RGRの関係をGLMMにより評価した。直径

表2 各月のSPAD値と、目視衰退度の葉色、総合評価、および胸高直径相対成長率との関係
一般化線形混合モデルにより解析した結果を示す。SPAD値との正負の関係が仮説どおりの場合には係数(Estimated SE)を太字で示した。有意差に関し、 $P < 0.1$ の場合にはP値を太字で示し、 $P < 0.05$ の場合には*を添えた。

調査時期	目視衰退度_葉色			目視衰退度_総合評価			胸高直径相対成長率		
	Estimated SE	t値	P値	Estimated SE	t値	P値	Estimated SE	t値	P値
2012年5月	-11.38	-3.08	0.00 *	-2.39	-0.71	0.49	-193.01	-0.91	0.37
6月	-8.71	-5.03	0.00 *	-3.50	-1.91	0.07	-25.39	-0.20	0.85
7月	-6.63	-3.39	0.00 *	-4.64	-2.90	0.01*	25.26	0.21	0.83
8月	-5.02	-2.47	0.02 *	-2.93	-1.83	0.09	-18.80	-0.17	0.87
9月	-6.33	-2.68	0.02 *	-4.08	-2.23	0.04*	31.51	0.24	0.81
10月	-8.15	-2.20	0.04 *	-5.40	-1.81	0.09	4.11	0.02	0.98
11月	-9.98	-1.63	0.12	-5.73	-1.23	0.24	-117.40	-0.38	0.71
2013年5月	-8.71	-3.06	0.01 *	-2.57	-0.73	0.48	-490.70	-1.23	0.24
6月	-6.07	-5.56	0.00 *	-4.04	-2.64	0.02*	130.49	0.62	0.55
7月	-7.18	-5.64	0.00 *	-5.65	-3.42	0.00*	226.61	0.93	0.37
8月	-7.16	-4.48	0.00 *	-5.92	-3.18	0.01*	308.92	1.17	0.26
9月	-6.09	-2.84	0.01 *	-4.85	-2.13	0.05*	407.03	1.42	0.18
10月	-7.41	-1.54	0.14	-4.38	-0.89	0.39	719.52	1.27	0.22
2014年5月	-15.52	-4.38	0.00 *	-5.61	-1.20	0.25	-179.38	-0.55	0.60
6月	-1.74	-0.66	0.52	1.21	0.50	0.62	-18.48	-0.12	0.91
7月	-0.86	0.73	0.73	1.24	0.54	0.60	-51.76	-0.32	0.75
8月	1.26	0.49	0.63	0.54	0.23	0.82	44.43	0.30	0.77
9月	0.30	0.10	0.92	0.15	0.06	0.96	49.32	0.29	0.77
10月	-7.17	-2.86	0.01 *	-1.72	-0.62	0.55	-17.94	-0.10	0.92
2015年5月	-7.50	-2.15	0.05 *	3.89	1.24	0.24	-357.93	-2.37	0.03*
6月	-5.62	-3.40	0.00 *	-0.32	-0.18	0.86	-31.45	-0.32	0.75
7月	-4.44	-2.09	0.05	-2.05	-1.01	0.33	42.66	0.39	0.70
8月	-5.10	-2.11	0.05	-1.51	-0.68	0.51	36.42	0.30	0.77
9月	-4.01	-1.48	0.16	-2.47	-1.01	0.33	89.54	0.69	0.50
10月	-2.27	-0.35	0.73	4.00	0.76	0.46	262.49	0.94	0.37

RGRが高い個体ほどSPAD値が高くなるという仮説を立てて解析を行った結果、仮説どおりに係数の傾きが正であったのは全体の56%にあたる14回であったが、有意性が認められる時期はなかった(表2)。残りの11回は仮説と逆の負の関係にあり、特に2012年と2014年に仮説と逆の関係が多く見られた。

SPAD値は葉の光合成速度や水分ストレスなどの生理活性と関係することが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。また、ブナ苗を用いた実験において、オゾン暴露(150ppb, 9時間)の5日後に可視傷害は見られないもののSPAD値が低下したことが報告されている¹²⁾。さらに、12週間のオゾン暴露(平均50~70ppb)あるいは水ストレス(通常の70~50%)の単純処理では、SPAD値の低下傾向が見られる¹³⁾。これらの報告から、SPAD値は数日~数か月程度の比較的短期的な葉の生理活性の影響を反映している可能性がある。一方、カツラの街路樹では、SPAD値と外観上の衰退状況の3区分(梢端枯れ木、腐朽木、健全木)の間に有意差が認められなかったという報告がある¹⁴⁾。以上のことから、葉のクロロフィル濃度と相関し短期的な葉の生理活性と関係するSPAD値と、主として外観に基づいて、より長期的な樹木全体の衰退状況を評価する目視衰退度との間に、直接の関係性が認められない場合もあると考えられる。

また、樹木の肥大成長には、各葉の生理活性の強さに加え、着葉量や展葉期間の長さなども関係する。このため、葉の生理活性と関係するSPAD値と胸高直径の肥大成長を示す直径RGRとの間に、強い相関関係が見られなかったと考えられる。

今回の解析の結果、SPAD値と目視による葉色の判断には、強い相関関係が見られる時期が多く、定性的な判断となる目視評価を補完するデータとして定量的なSPAD値は有用であることが見いだされた。しかしながら、SPAD値と目視衰退度の総合評価値や樹幹の肥大成長とは、明瞭な関係性が見られなかった。ただし、2014年を除くと、SPAD値が最大となる8~9月は目視衰退度と直径RGRのどちらも概ね仮説どおりの関係性が見られる傾向があった。この時期に複数年の調査を行うことにより、SPAD値は目視衰退度や直径RGRによる衰退状況評価を補完するデータとして活用できる可能性が考えられる。

目視による衰退度評価項目のうち、葉色、葉の障害などは短期間の影響を反映し、樹形、枝の成長量、梢端の枯損などは比較的長期的な影響を反映すると考えられている¹⁾。SPAD値は短期的な影響を評価することができることに加え、自然環境調査の熟練者だけではなく、誰もが簡便かつ定量的に計測できることに利点がある。また、大径木の直径RGR等は、さらに長期間の影響の把握に適した指標となる可能性が考えられる。以上のことから、樹木の衰退状況を評価するためには、目視衰退度の各評価

項目、SPAD値、直径RGR等の特性をふまえて、総合的に判断することが必要であろう。

5. まとめ

ブナの衰退が見られる英彦山ブナ林と、衰退が見られない脊振山ブナ林において、2010年から2015年までの6年間にわたり、ブナのSPAD値、目視衰退度および胸高直径相対成長率(直径RGR)を用いたブナの衰退状況調査を行った。

その結果、対照地である脊振山では、目視衰退度の総合評価値の平均値が0.23以下と低く、経年的にわずかに値が増加する程度であった。一方、英彦山では総合評価値の平均値が0.89に達し、経年的に顕著に増加した。また、直径RGRは脊振山の方が高い値を示し、英彦山よりも樹幹の肥大成長量が大きい傾向が見られた。これらの結果から、英彦山では脊振山に比べてブナの衰退が進行していることが確認された。

SPAD値は、いずれの調査年および調査地においても、春から夏にかけて値が高くなり、8~9月に最大に達し、10月以降に低くなるという季節変化が見られた。SPAD値と葉色、目視衰退度、および直径RGRの関係性を解析した結果、SPAD値は目視判断による葉色と強い相関関係があることがわかった。また、SPAD値が最大となる8~9月は、目視衰退度との間に負の相関関係があり、直径RGRとの間には正の相関関係の傾向が認められた。しかしながら、時期や年によっては、これらの関係性が認められない場合もあった。SPAD値による評価は、値が最大となる時期を明らかにした上で、複数年の調査を行うことで、比較的短期間の樹木の状態を定量的に評価するのに適した指標であると考えられた。SPAD値は自然環境調査の熟練者だけではなく、誰もが簡便かつ定量的に計測できることに利点がある。森林域の樹木の衰退状況評価を総合的に判断するためには、より長期の指標である目視衰退度や直径RGR等とともにSPAD値を活用することが望まれる。

本研究は、地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との共同研究(2010~2012年度:ブナ林生態系における生物・環境モニタリングシステムの構築, 2013~2015年度:山地森林生態系の保全に係わる生物・環境モニタリング)の一環として実施した。

6. 引用文献

- 1) 井上敏雄, 樹木活力指標: 松中昭一編, 図説 環境汚染と指標生物, pp. 6-9, 朝倉書店, 東京, 1979
- 2) 環境省: 酸性雨モニタリング手引書集: 土壌・植生モニタリング手引書, 2003, http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/soil_veget/full.pdf (2017. 4. 17)

アクセス)

- 3) 濱野周泰：樹木医学の診断，森本幸裕，小林達明編：最新 環境緑化学，pp. 100-104，朝倉書店，東京，2007
- 4) 堀 大才：樹木の外観診断，pp. 571-581，最新・樹木医の手引き 改訂4版，一般財団法人日本緑化センター，東京，2014
- 5) 吉川 賢，井上雄介，嶋 一徹，千葉喬三，坂本圭児：樹木の葉のクロロフィル濃度の季節的变化．日本緑化工学会誌，**19**，215-222，1994
- 6) Markwell J., Osterman J. C., Mitchell J. L. : Calibration of the Minolta SPAD-502 leaf chlorophyll meter. *Photosynthesis Research*, **46**, 467-472, 1995
- 7) 福岡県高等学校生物研究部会編：福岡県植物誌，pp. 1-339，博洋社，福岡，1975
- 8) 猪上信義，野田 亮，佐々木重行：福岡県英彦山におけるブナ林の衰退現象と立地との関係．九州森林研究，(55)，54-57，2002
- 9) 陶山健一郎，作田耕太郎：シダレザクラ樹冠内での光環境と比葉面積およびSPAD値の関係．九州大学農学部演習林報告，(90)，39-49，2009
- 10) 森本幸裕，竹居二郎，小南裕志，花山秀文，三輪賢志：街路樹ケヤキの活性度診断．日本緑化工学会誌，**17**，9-15，1991
- 11) 田中（小田）あゆみ，臼杵裕之，福田健二：葉緑素計を用いて判定したケヤキの活力度と葉の光合成・蒸散速度の関係．樹木医学研究，**13**，12-16，2009
- 12) 関 達也：短期間のオゾン（O₃）暴露がブナ苗の転流パターンおよび生理活性に及ぼす影響調査．神奈川県自然環境保全センター報告，(9)，73-79，2012
- 13) 伊藤祥子，笹川裕史，相原敬次，清水英幸：神奈川県丹沢産ブナ苗に与えるオゾン曝露と水欠乏の複合影響の実験的解析．神奈川県自然環境保全センター報告，(9)，23-32，2012
- 14) 額谷悠夏，田中（小田）あゆみ，福田健二：梢端枯れ木および腐朽被害木の葉の光合成速度，蒸散速度，および葉の形態－東京大学柏キャンパス内のカツラ街路樹の事例－．樹木医学研究，**13**，119-124，2009

<報 文>

底質・土壌からの有機フッ素化合物の効率的な抽出法の検討*

岩淵勝己**・千崎則正***・鎌迫典久****

キーワード ①有機フッ素化合物 ②底質 ③土壌 ④回収率

要 旨

底質及び土壌からのPFAAsの抽出法について検討を行った。ASEを使用せずに効率的に抽出する方法として、MTBEによる液液抽出と、固相カートリッジを使用したクリーンアップを組み合わせた方法を検討した。この方法を用いてサロゲートの回収率を測定したところ、底質で50～85 %、土壌で56～110 %であり、PFAAs抽出・分析法として妥当であることが確認された。一方、サンプルによっては回収率が50 %を下回ったものもあり、回収率を高めるための更なる改良の余地があることも示唆された。今後は、更なる回収率向上のための抽出方法の改良、サンプルの均一性を担保する方法を検討していくことが必要である。

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFAAs）は、天然にはほとんど存在しない、人工的に作られた化合物である。代表的なPFAAsとしては、Perfluorooctane sulfonate (PFOS, C8S)、Perfluorooctanoic acid (PFOA, C8A)（図1）が挙げられる¹⁾。PFAAsの骨格である炭素-フッ素結合は化学的に安定なため、分解性が非常に低い。そのため天然にはほとんど存在しない物質であるにもかかわらず、広く環境中に拡散していることを示すデータが近年報告し始められ、特に2000年以降にはほ乳類、鳥類や魚類など様々な野生動物および環境水・底質などから検出されているという報告が多数ある²⁾⁻⁵⁾。PFAAsは難分解性、高蓄積性、長距離移動性という残留性有機汚染物質（POPs ; Persistent Organic Pollutants）としての性質を有しているため、C8Sとその塩は世界的な規制対象として2009年5月にストックホルム条約の付属書Bに追加登録された。C8Aはストックホルム条約でC8Sのように規制されていないが、2010/2015 PFOA Stewardship ProgramによってUSEPAや主要メーカー8社による自主規制が行われてきた。また、C8AやC8Sと炭素数が異なるために規制されていない物質も環境中から検出されている⁶⁾⁻⁹⁾。PFAAs はC8S（スルホン

酸系）の類縁体である「PFSA」とC8A（カルボン酸系）の類縁体である「PFCA」の総称であり、例えばPerfluorohexanoic acid (PFHxA, C6A)、Perfluorononanoic acid (PFNA, C9A)などがある。

PFAAsの環境中動態を把握するためには、発生源から生体へ蓄積されるに至る経路を解明することが非常に重要である。また、生体影響はそれらの曝露経路だけでなく曝露濃度を明らかにすることが重要であり、環境中濃度の実態を把握することは意味がある。

環境試料中のPFAAs、農薬、POPs等の分析は、これまでさまざまな方法が報告されているが、おおむね、環境水

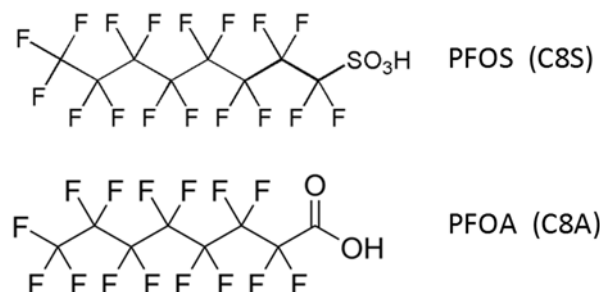


図1 C8S, C8Aの構造

*Efficient extraction of perfluoroalkyl acids from sediment and soil

**Katsumi Iwabuchi (岩手県環境保健研究センター) Iwate Prefectural Research Institute for Environmental Sciences and Public Health

***Norimasa Senzaki (岩手県北広域振興局) Iwate Prefecture Northern Iwate Regional Development Bureau

****Norihiisa Tatarazako (国立環境研究所) National Institute for Environmental Studies

については、有機溶媒による液液抽出または固相カートリッジを用いた濃縮・クリーンアップ後にLC/MS/MS等で分析する方法が採られている。底質については、高速溶媒抽出 (ASE) 法等により抽出し、クリーンアップした後にLC/MS/MS等で分析する方法などが採られている。環境試料の場合には、濃度が非常に低い物質も多数存在しているため、分析に使用する器具類等に由来する汚染 (コンタミ) が測定結果に影響を及ぼさないように配慮する必要がある。よってコンタミをなくすための洗浄は、きわめて重要である。特にPFAAsについては、身の回りのさまざまな製品に使用されているため、分析に使用する器具類が非常に汚染されやすく、その除去は非常に難しい。これらの点から、ASE法による底質のPFAAs分析は、ASE部品等から汚染されるリスクが大きいために測定の都度十分にそれらを洗浄しなければならないが、それには非常に煩雑な作業を伴う。さらに、ASE法はコンタミの制御のほかに機器の扱いに一定の技術レベルが要求されるな

どの問題も含んでいる。

そこで我々は、ASEを使用することなく底質や土壌から効率的・簡易的にPFAAsを抽出する方法の開発を目的とした。

2. 方法

2.1 試薬及び標準品

抽出に使用した試薬は、すべて市販品を使用した。炭酸ナトリウム (特級)、*t*-ブチルメチルエーテル (MTBE; HPLC用)、25 %アンモニア水 (精密分析用)、ギ酸 (LC/MS用)、酢酸アンモニウム (特級)、メタノール (LC/MS用)、アセトニトリル (LC/MS用) は和光純薬工業社製を、硫酸水素テトラブチルアンモニウム 99 % (TBAHS; HPLC用) はACROS ORGANICS社製を使用した。

標準品には、WELLINGTON社製のPFC-MXA (PFCA11種の混合品、各成分2 μ g/mLメタノール溶液) 及びPFSA-MXA (PFSA5種の混合品、各成分2 μ g/mLメタノール溶液) を

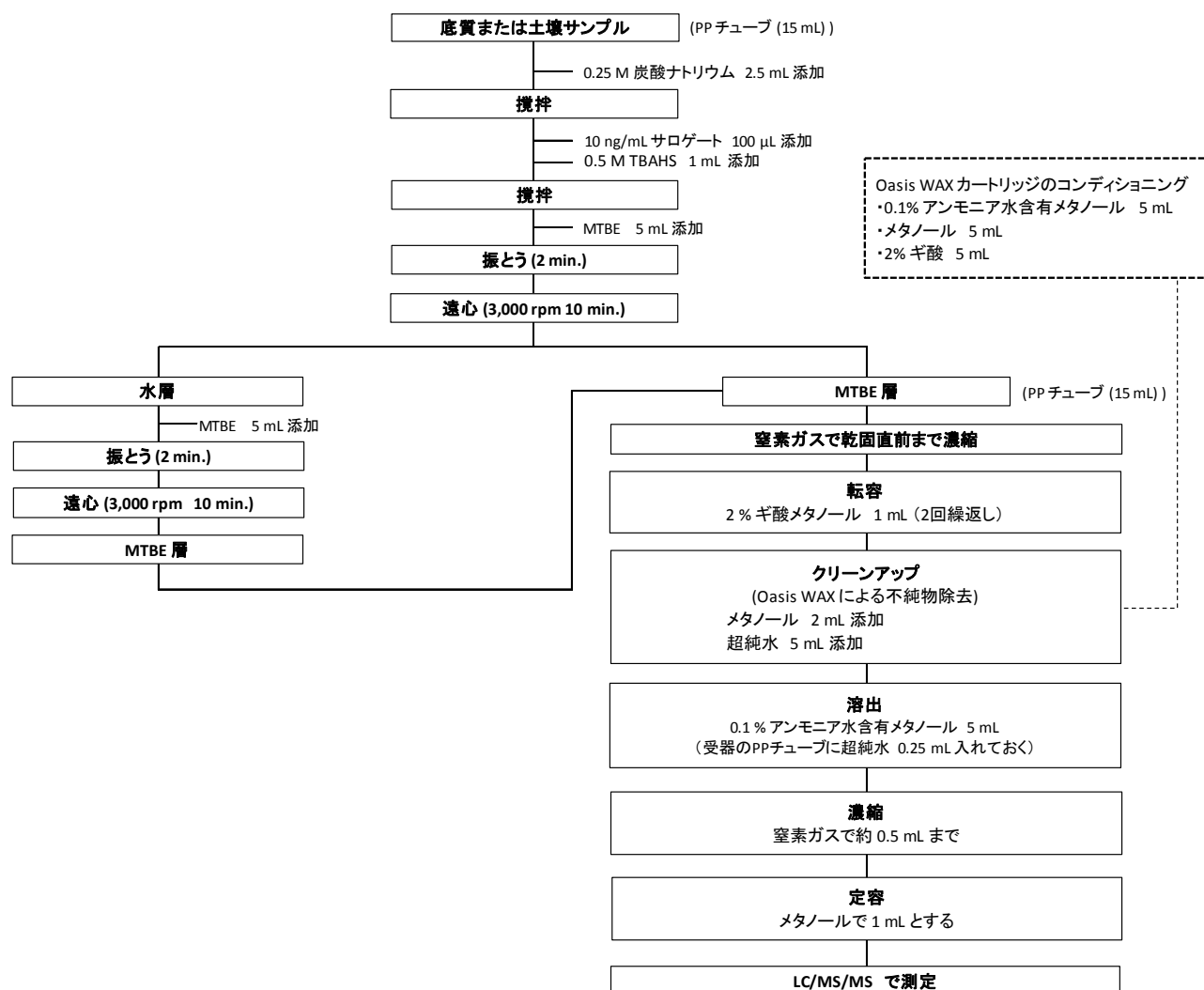


図2 底質・土壌サンプルからのPFAAs分析フロー

使用した。

サロゲートには、同社製のMPFAC-MXA (PFCA, PFSAのマスラベル化体の9種混合品、各成分2 μ g/mLメタノール溶液)を使用した。

2.2 サンプル

サンプルは、2014年から2016年にかけて採取した。底質は、2014年は9地点(岩手、茨城、新潟、石川、静岡、兵庫、山口、福岡(2か所)のメダカ生息地)、2015年及び2016年は5地点(岩手、茨城、石川、兵庫、福岡のメダカ生息地)から採取し、土壌は、2016年に5地点(上記底質サンプルと同地点)から採取した。底質は、採取後、底質調査法¹⁰⁾を参考に2 mm目のふるいを通し、ふるい下をサンプルとした。なお、サンプル調製時のコンタミを防止するため、使用する器具類(スコップ、ふるい等)を使用前にメタノールによる洗浄と乾燥を3回行った。採取した底質と土壌は、新品のポリエチレン製のチャック付き袋に入れて、分析時まで4℃で冷蔵保管した。

2.3 分析

分析及び測定に使用するすべての器具類は、サンプル調製に使用した器具類と同様、使用前にメタノールによる洗浄と乾燥を3回行った。

検量線は、2つの標準品を混合したものをメタノールで希釈して0~5.0 ng/mLの範囲で作成された。なお、各希釈段階の標準液には、サロゲート1 ng (MPFAC-MXAメタノール希釈液10 ng/mL, 100 μ L)を添加した。

検討した底質・土壌サンプルのPFAAs分析フローを図2に示す。均一に攪拌したサンプル約3 gを15 mLのポリプロピレン (PP) チューブに量り採り、0.25 M炭酸ナトリウム2.5 mLを添加し、よく攪拌した。これにサロゲートを1 ng (10 ng/mL, 100 μ L)と0.5 M TBAHS 1 mLを添加した。攪拌後にMTBE 5 mLを添加して2分間振とうし、遠心分離してMTBE層と水層に分離させた。水層は、再度MTBE抽出操作を行い、1回目に得たMTBE層と合わせた。2回分のMTBEを窒素ガスで乾固近くまでパージし、2 % ギ酸メタノールに転容した。これを、あらかじめ0.1 % アンモニア水含有メタノール5 mL, メタノール5 mL, 2 % ギ酸5 mLでコンディショニングしておいたOasis WAXカートリッジに負荷し、メタノール2 mL, 超純水5 mLで洗浄した後、0.1 %アンモニア水含有メタノール5 mLで15 mLのPPチューブに抽出した。窒素ガスで約0.5 mLまで濃縮し、メタノールで1 mLに定容して、分析用のサンプルとした。

各サンプルは、抽出操作と分析を3連の繰返しで行い、回収率は、検量線用の標準液に添加したサロゲートと、前処理したサンプルに添加したサロゲートとの比から算

出した。

LC/MS/MSによる分析条件等は表1のとおり、対象物質(サロゲート)名及びそれらのトランジションは表2のとおりである。

3. 結果及び考察

3.1 装置の検出下限、定量下限 (IDL, IQL)

検量線は、サロゲートの各物質のnative体で作成した。検量線の最低濃度を0.05 ng/mLとし、5 ng/mLまでの範囲では、すべての物質で相関係数が0.998以上であり、良好な直線性が確認できた。

IDL及びIQLは、化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)¹¹⁾に従い算出した。検量線の最低濃度のS/Nは、各物質とも10程度以上であったことから、この標準液を7回装置に導入し、標本標準偏差 (SD) を求め、以下の①及び②の式からIDLとIQLを算出した。

表1 分析条件

【HPLC】				
装置	Agilent Technologies 1260 series			
ガードカラム	ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×30 mm 1.8 μm) (Agilent Technologies)			
分析カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×100 mm 1.8 μm) (Agilent Technologies)			
カラム温度	40℃			
移動相	(A) 10 mM 酢酸アンモニウム (B) アセトニトリル			
グラジエント条件	(linear gradient)			
時間 (min)	0	4	20	28
(B) (%)	25	25	75	75
流速	0.2 mL/min			
試料注入量	2 μL			
【MS】				
装置	Agilent Technologies G6490A			
イオン化方法	ESI Negative			
測定モード	SRM			
ガス温度	200℃			
ソースガス温度	400℃			
ネブライザ	50 psi			

表2 対象物質

サロゲート	略称	m/z
Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexanoic acid	MPFHxA (MC6A)	315 → 270
Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanoic acid	MPFOA (MC8A)	417 → 372
Perfluoro-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]nonanoic acid	MPFNA (MC9A)	468 → 423
Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]decanoic acid	MPFDA (MC10A)	515 → 470
Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]undecanoic acid	MPFUdA (MC11A)	565 → 520
Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]dodecanoic acid	MPFDoA (MC12A)	615 → 570
Perfluoro-1-hexane[¹⁸ O ₂]sulfonate	MPFHxS (MC6S)	403 → 103
Perfluoro-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octane sulfonate	MPFOS (MC8S)	503 → 99

表3 native体PFAAとサロゲートのIDL, IQL

(ng/mL)

		C6A	C8A	C9A	C10A	C11A	C12A	C6S	C8S
native体	SD	0.001	0.006	0.004	0.003	0.006	0.003	0.003	0.004
	IDL	0.005	0.023	0.014	0.013	0.023	0.013	0.012	0.017
	IQL	0.013	0.060	0.036	0.034	0.058	0.035	0.031	0.043
サロゲート/native体 ピーク面積比		1.1	2.0	0.99	0.97	1.0	2.5	0.29	0.40
サロゲート	IDL	0.005	0.012	0.014	0.014	0.022	0.005	0.042	0.042
	IQL	0.012	0.030	0.036	0.035	0.056	0.014	0.11	0.11

native体のIDL, IQLは、検量線の最低濃度の標準液を7回装置に導入して得られた結果から算出した値。

サロゲートのIDL, IQLは、native体のIDL, IQLを「サロゲート/native体 ピーク面積比」で除して算出した。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1, I} \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで、

n : 測定回数

t(n-1, 0.05) : 危険率5%, 自由度 n-1のt値 (片側)

n = 7の場合, 1.9432

$\sigma_{n-1, I}$: IDL算出のための測定値の標本標準偏差 (SD)
サロゲートとnative体では、同じ1 ng/mL濃度でも感度差があるため、サロゲートとしてのIDL, IQLは、native体とサロゲートの比で補正する必要がある。これにより算出した各物質のnative体のIDL, IQLとnative体とサロゲートのピーク強度比、及びこの比で補正したサロゲートのIDL, IQLを表3に示す。

3.2 サロゲート添加量の検討

化学物質環境実態調査の手引き (平成27年度版)¹¹⁾によると、開発される分析法のサロゲート回収率は50~120%が必要とされる。今回の試験では、調製した検量線の範囲と装置の定量下限を考慮し、サンプルに添加するサロゲートを1 ngとした。この量であれば、最終のサンプル溶液が1 mLであることから、定量値で少なくとも0.5 ng/mLを測定できる感度が分析機器に求められる。各サロゲートのIQLは、0.012~0.11 ng/mLであったため、1 ngの添加量で分析機器の感度は十分担保できた。また、検量線の範囲も5.0 ng/mLまでとしたため、120%の回収率 (= 1.2 ng/mL) でも十分定量範囲であった。これらのことより、本試験における回収率を確認するには、1 ngのサロゲート添加量が適当と考えられた。

3.3 サロゲートの回収率

図2の方法で分析したサンプルからの回収率を表4に示す。2014年のサンプルは、9地点 (n = 3) の27例、2015年及び2016年のサンプルは、5地点 (n = 3) の15例から算出した (算術平均±SE (%))。サロゲート回収率は、底質では50~85%, 土壌では56~110%であった。PFAAによって回収率にばらつきが見られたが、PFAAsの物理的・化学的性質に基づくような一定の傾向は認められなかった。また、回収率はMC11Aを除いて底質よりも土壌の方が高い傾向が見られた。今回の分析方法では、サンプルごとの分析精度は非常に高く、SEは最大でも2.2%であった。底質・土壌ともに、回収率は50~120%の範囲に収まっており、図2に示した方法は、PFAAs抽出・分析法として妥当であることが確認された。しかし、平均で50%程度の回収率のPFAAsは、サンプルによっては50%を下回ったものもあり、この分析方法には、改良の余地があることも示唆された。Meng ら¹²⁾は、我々が今回検討した方法に似たMTBEによる液液抽出法を採用しており、そのPFAAs回収率はPFCAsで76~96%, PFSAAsで76~97%と報告している。処理開始時の液性が酸性であること、MTBEによる抽出を3回行っていること、攪拌時間が長いこと、固相カートリッジによるクリーンアップを行っていないこと、などの点が我々の方法と異なっている。一方、Naile ら¹³⁾は、MTBEによる抽出は行わず、1%酢酸と少量の酢酸含有メタノールで超音波による抽出を行っており、PFAAs回収率はPFCAsでInsufficient Recovery ~135%, PFSAAsで32~134%と報告している。回収率は各PFAAによって非常に差があり、SDもPFHxS (C6S) で38% (n = 12) とばらつきが大きい。ASE法による抽出は内山ら¹⁴⁾が報

表4 底質・土壌サンプルからのサロゲート回収率

(%)

	MC6A	MC8A	MC9A	MC10A	MC11A	MC12A	MC6S	MC8S
2014 底質	59±1.1	61±0.9	56±1.1	56±0.9	53±0.7	51±0.9	52±1.3	50±1.5
2015 底質	52±1.0	57±1.1	68±1.6	85±2.2	79±2.1	56±1.3	50±0.6	51±0.5
2016 底質	81±1.5	75±1.0	68±1.0	63±0.6	54±0.6	53±0.7	64±2.0	73±1.3
2016 土壌	110±0.9	98±0.9	83±1.0	72±1.0	61±1.3	56±1.2	66±0.6	87±1.3

平均値±SE。2014年は27例、2015・2016年は15例から算出した。

告している。この報告では、超音波抽出法とASE法を比較しており、ASE法は最低でも回収率が60 %以上で、超音波抽出法よりも回収率が高い結果となっている。しかし、C8AやC8Sの回収率が100 %を大きく超え、試験によっては300 %を超える値もあった。この原因として、ASE機器に由来するコンタミの影響としており、装置の洗浄等のブランクコントロールの重要性を指摘している。

これらのことから、底質・土壌からのPFAAsの抽出及び分析は、MTBEを使用した抽出と固相カートリッジによるクリーンアップを組み合わせた方法が、ASEに内在するコンタミのリスクなどもなく、回収率にも問題がないうえに、効率的で且つ簡易であることから、妥当な方法と考えられる。回収率を更に向上させるためには、今回行わなかった超音波による抽出工程を加えることや液性をコントロールすることを検討することが必要と考えられ、これらは今後の課題である。

今回検討した方法では、サンプル間でのばらつきは少なかった。これは添加回収の試験であったことから、PPチューブにサンプルを量り採った後でサロゲートを添加したため、サンプル自体の性状によるPFAAsの不均一分散に由来するばらつきを考慮する必要がなかったためであると考えられる。サンプル中のPFAAs濃度を測定する際には、今回検討した抽出方法に由来するばらつきのほかに、サンプルの性状によってPFAAsが不均一に分散していることに由来するばらつきも含まれる。つまり、チューブに量り採る際にサンプルを均一にすることが非常に重要である。サンプルの性状が砂質あるいは粘土質なのか、含水率はどの程度か、植物の破片や小石等が混入していないか、などによりサンプル中のPFAAsの均一性は異なってくると考えられる。サンプルを保存していたチャック付き袋等の容器から量り採る際に、十分に均一にすることで、サンプル間の測定値のばらつきを小さくできると考えられるが、その効率的な方法を確立することは今後の課題である。また、サンプル採取の段階で、地点の代表性を担保するために、数箇所から採取して混合したものをその地点のサンプルとすることもきわめて重要である。このばらつきの検討も、今後検討していくべき課題である。

4. まとめ

底質及び土壌からのPFAAsの抽出法について検討を行った。ASEを使用せずに効率的・簡易的に抽出する方法として、MTBEによる液液抽出と、固相カートリッジを使用したクリーンアップを組み合わせた方法を検討した。この方法を用いてサロゲートの回収率を測定したところ、底質で50～85 %、土壌で56～110 %であり、底質・土壌ともに、回収率が50～120 %の範囲に収まっていたことから、

PFAAs抽出・分析法として妥当であることが確認された。しかし、サンプルによっては回収率が50 %を下回ったものもあり、回収率を高めるための更なる改良の余地があることも示唆された。また、サンプル間での測定値のばらつきは小さく、これはサンプル自体の性状によるPFAAsの不均一な分散に由来するばらつきが含まれなかったためであると考えられた。今後は、更なる回収率向上のための抽出方法の改良や、サンプルを保存していた容器等から量り採る際のサンプルの均一性を担保する方法を検討していくことが必要である。

5. 謝辞

本研究は、環境省の「POPs及び関連物質等に関する日韓共同研究」の一環として行いました。サンプル採取等にご協力くださいました関係各位に深謝いたします。

6. 引用文献

- 1) Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles-Hutchens A., Seed J. : Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.*, **99**, 366-394, 2007
- 2) Giesy J.P., Kannan K. : Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339-1342, 2001
- 3) Stahl L.L., Snyder B.D., Olsen A.R., Kincaid T.M., Wathen J.B., McCarty H.B. : Perfluorinated compounds in fish from U.S. urban rivers and the Great Lakes. *Sci. Total Environ.*, **499**, 185-195, 2014
- 4) Nakayama S., Harada K., Inoue K., Sasaki K., Seery B., Saito N., Koizumi A. : Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities. *Environ. Sci.*, **12**, 293-313, 2005
- 5) Kannan K., Koistinen J., Beckmen K., Evans T., Gorzelany J.F., Hansen K.J., Jones P.D., Helle E., Nyman M., Giesy J.P. : Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1593-1598, 2001
- 6) Lam N.H., Cho C.R., Lee J.S., Soh H.Y., Lee B.C., Lee J.A., Tatarozako N., Sasaki K., Saito N., Iwabuchi K., Kannan K., Cho H.S. : Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: a nationwide survey. *Sci. Total Environ.*, **491-492**, 154-162, 2014
- 7) Ahrens L., Norström K., Viktor T., Cousins A.P., Josefsson S. : Stockholm Arlanda Airport as a source

- of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere*, **129**, 33-38, 2015
- 8) De Solla S.R., De Silva A.O., Letcher R.J. : Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada. *Environ. Int.*, **39**, 19-26, 2012
- 9) Lu Z., Song L., Zhao Z., Ma Y., Wang J., Yang H., Ma H., Cai M., Codling G., Ebinghaus R., Xie Z., Giesy J.P. : Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China. *Chemosphere*, **119**, 820-827, 2015
- 10) 環境省：底質調査方法（平成24年8月），2012
- 11) 環境省：化学物質環境実態調査の手引き（平成27年度版），2016
- 12) Meng J., Wang T., Wang P., Giesy J.P., Lu Y. : Perfluorinated compounds and organochlorine pesticides in soils around Huaihe River: a heavily contaminated watershed in Central China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **20**, 3965-3974, 2013
- 13) Naile J.E., Khim J.S., Wang T., Chen C., Luo W., Kwon B.O., Park J., Koh C.H., Jones P.D., Lu Y., Giesy J.P. : Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* **158**, 1237-1244, 2010
- 14) 内山善基, 谷口省吾, 尾崎博明：土壌等の有機フッ素化合物の抽出方法の検討について，土木学会第66回年次学術講演会（平成23年度）講演概要集，387-388, 2011

< 報 文 >

富山湾沿岸生態系を支える河川環境特性に関する研究*

—河川から富山湾への物質供給特性—

武藤章裕**・天野智順**・坂森重治**・井上貴史**・出口 修**

キーワード ①富山湾 ②物質供給特性 ③栄養塩類 ④COD ⑤LQ式

要 旨

平成17年度から26年度までの測定結果を用いて富山県内河川の小矢部川及び神通川の平水時及び降水時の流量QとTN、TP及びCODの物質負荷量Lとの関係式（LQ式）を求めた。LQ式から得られた両河川の物質供給特性は、3項目とも平水時の特性に関わりなく、降水時は洗出し型であった。また、降水時と平水時では、同じ洗出し型であっても、降水時の濃度上昇幅がより大きいことが示された。

LQ式により推計した年間の流入負荷量は、国内の水質環境計画等で広く用いられている原単位法による排出負荷量と比べると、小矢部川では0.8倍から1.0倍とほぼ同程度であったが、神通川では1.2倍から1.4倍とやや大きかった。

1. はじめに

河川から富山湾への窒素，りん，有機物等の供給量及びその変動は，流域環境，季節及び流況（平水時や降水に伴う増水時）により異なる（物質供給特性がある）と考えられる。これらの物質による沿岸生態系への影響を把握し，物質供給特性に応じた適切な水質保全施策の推進を目指すことは，より豊かで健全な富山湾の形成に寄与するものと考ええる。

そこで，本研究は，県内河川の中でも物質供給量が大きく，沿岸海域の水質汚濁への影響も大きいと考えられる小矢部川及び神通川¹⁾を調査対象とし，河川水中の窒素，りん及び有機物に焦点を当て，平水時及び降水時における両河川の物質供給特性を把握することを目的とした。25年度の調査²⁾では，河川水位と窒素，りん及び有機物濃度の関係を，26年度の調査³⁾では平水時と降水時の物質供給特性の違いについて報告した。今回，平成17年度から26年度までの10年間の測定結果を用いて平水時及び降水時のLQ式を求め，年間の負荷量の推計を行ったので報告する。

2. 小矢部川及び神通川の概要

2.1 小矢部川

小矢部川は，長さ68km，流域面積667km²，富山・石川県境にある大門山（標高1,572m）を源流としている。山峡の地を離れ砺波平野に出た小矢部川は，東側に位置する

庄川扇状地の扇端と西側にある山々との間を曲がりくねり，数々の支川と合流しながら高岡市の西側を貫流し富山湾に流れでている。

平成17年から26年までの小矢部川の流況⁴⁾を表1に示す。

表1 小矢部川の流況

年	小矢部川長江観測所 (m ³ /s)							(10 ⁶ m ³)
	最大流量	豊水流量	平水流量	低水流量	渇水流量	最小流量	平均流量	年総量
17	957.30	78.27	54.70	39.18	27.98	21.96	65.31	2059.68
18	910.37	81.54	55.63	40.61	29.18	20.45	68.83	2170.55
19	欠測	52.41	40.71	33.16	20.38	欠測	46.65	1471.15
20	1270.40	59.40	47.19	39.72	28.25	24.20	53.31	1685.69
21	652.27	62.17	48.60	41.00	30.30	21.98	57.10	1800.79
22	454.88	77.09	56.38	41.82	31.63	18.82	65.21	2056.51
23	877.71	73.88	58.53	45.92	31.99	28.45	67.38	2124.77
24	695.80	67.57	52.35	41.25	32.68	29.47	60.00	1897.29
25	1103.34	71.43	57.65	48.25	38.51	29.35	68.66	2165.27
26	688.57	65.43	50.95	42.34	34.10	25.88	62.02	1956.01
平均	845.63	68.92	52.27	41.33	30.50	24.51	61.45	1938.77

2.2 神通川

神通川は，長さ120km，流域面積2,720km²，岐阜県飛騨地方の川上岳（標高1,625.9m）を源流としている。岐阜県では宮川と称し数々の支川と合流しながら高山市などを

*Analysis of nutrients and COD supply by rivers in Toyama

**Akihiro MUTO, Norimasa AMANO, Shigeharu SAKAMORI, Takashi INOUE, Osamu DEGUCHI (富山県環境科学センター) Toyama Prefectural Environmental Science Research Center

[全国環境研会誌] Vol.42 No.2 (2017)

流れ、富山・岐阜県境付近で高原川と合流し神通川となる。神通峡などの山峡の地から富山平野に至るまでは河岸段丘を形成し、その後、富山市のほぼ中央を貫流し富山湾へ流れでている。神通川の流域は、日本でも有数の多雨地帯で、県内の1年間の降水量は平均2,900mm、上流部の山岳地帯では、3,000～3,200mmにもなり、東京の約2倍の量となっている。また、冬には雪のため、山間部では4,000mmを超えるところもある。

平成17年から26年までの神通川の流況⁴⁾を表2に示す。

表2 神通川の流況

年	神通川神通大橋観測所 (m ³ /s)							(10 ⁶ m ³)
	最大流量	豊水流量	平水流量	低水流量	渇水流量	最小流量	平均流量	年総量
17	2022.59	204.62	120.50	98.19	70.83	53.41	176.36	5561.68
18	4536.46	282.67	157.00	116.51	87.90	70.10	232.72	7339.17
19	719.33	158.49	128.42	109.60	80.84	77.95	147.17	4641.26
20	1200.63	169.78	124.37	101.34	71.76	66.00	151.63	4795.06
21	2364.62	207.53	130.20	98.75	70.78	60.56	188.06	5930.7
22	1662.87	257.94	165.17	126.12	86.22	73.20	220.26	6946.01
23	2610.12	241.38	162.10	131.71	107.03	96.97	220.43	6951.42
24	1433.56	207.46	130.02	103.60	67.78	43.58	179.87	5687.98
25	2019.42	223.08	157.22	119.46	94.65	85.88	197.03	6213.43
26	欠測	204.86	140.99	107.10	85.04	欠測	181.96	5738.29
平均	2063.29	215.78	141.60	111.24	82.29	69.74	189.55	5980.50

3. 測定結果の概要

本研究では、次の測定結果を対象として、LQ式を求め、年間の負荷量の推計を行った。

3.1 測定地点

測定地点を図1に示す。小矢部川末端の伏木万葉大橋及び神通川末端の萩浦橋の測定結果を対象とした。



図1 採水地点

3.2 測定項目

全窒素(TN)、全りん(TP)及びCODを対象とした。

なお、TN及びTPの濃度は、超音波で懸濁物を破碎処理後、水質自動分析装置QuAAtro2-HR (BL-TEC) で測定し、CODは、JIS K 0102 17に基づき測定した。

3.3 測定頻度

平成17年度から26年度にかけて行った年6～12回の定期測定結果及び25、26年度に行った降水時の高頻度測定結果を対象とした。

なお、降水時の高頻度測定は、降水時前より河川水位が20cm以上上昇し、以降12時間の合計降水量が50mmを超えると予想される降水イベントを対象として、降水に伴う河川水位上昇からその後の水位低下まで2時間毎に行った。

4. 結果及び考察

4.1 LQ式の算出結果

平成17年度から26年度までの両河川の測定結果を用いて求めた河川流量⁴⁾QとTN、TP、CODの負荷量Lの関係を図2及び図3に示すとともに、LQ式及び同式のべき指数nから示される物質供給特性を表3に示す。

LQ式のべき指数nが1より小さい場合には、流量の増大に伴い濃度が低下する希釈型、1の場合は、流量が増減しても濃度が変わらない濃度一定型、1より大きい場合には、流量の増大に伴い、濃度が上昇する洗出し型の特性を示している。各項目の負荷量は、濃度に流量を乗じて算出し、平水時と降水時の流量しきい値は、平水時と降水時のLQ式の整合性を考慮して、小矢部川は70m³/s、神通川は210m³/sとした。これらのしきい値は、比流量では、小矢部川0.10m³/s/km²、神通川0.08m³/s/km²と同程度の値となった。

表3 平水時及び降水時のTN、TP及びCODのLQ式とべき指数nから示される物質供給特性

区分		平水時	降水時
小矢部川	TN	L=0.8895Q ^{1.0730} 洗出し型	L=0.3485Q ^{1.2538} 洗出し型
	TP	L=0.0842Q ^{0.9943} 濃度一定型に近い特性	L=0.0041Q ^{1.7624} 洗出し型
	COD	L=8.0777Q ^{0.7698} 希釈型	L=0.1514Q ^{1.7551} 洗出し型
神通川	TN	L=42.171Q ^{0.3093} 希釈型	L=0.4802Q ^{1.1379} 洗出し型
	TP	L=0.0015Q ^{1.5945} 洗出し型	L=0.00001Q ^{2.4725} 洗出し型
	COD	L=0.1517Q ^{1.5579} 洗出し型	L=0.0447Q ^{1.7592} 洗出し型

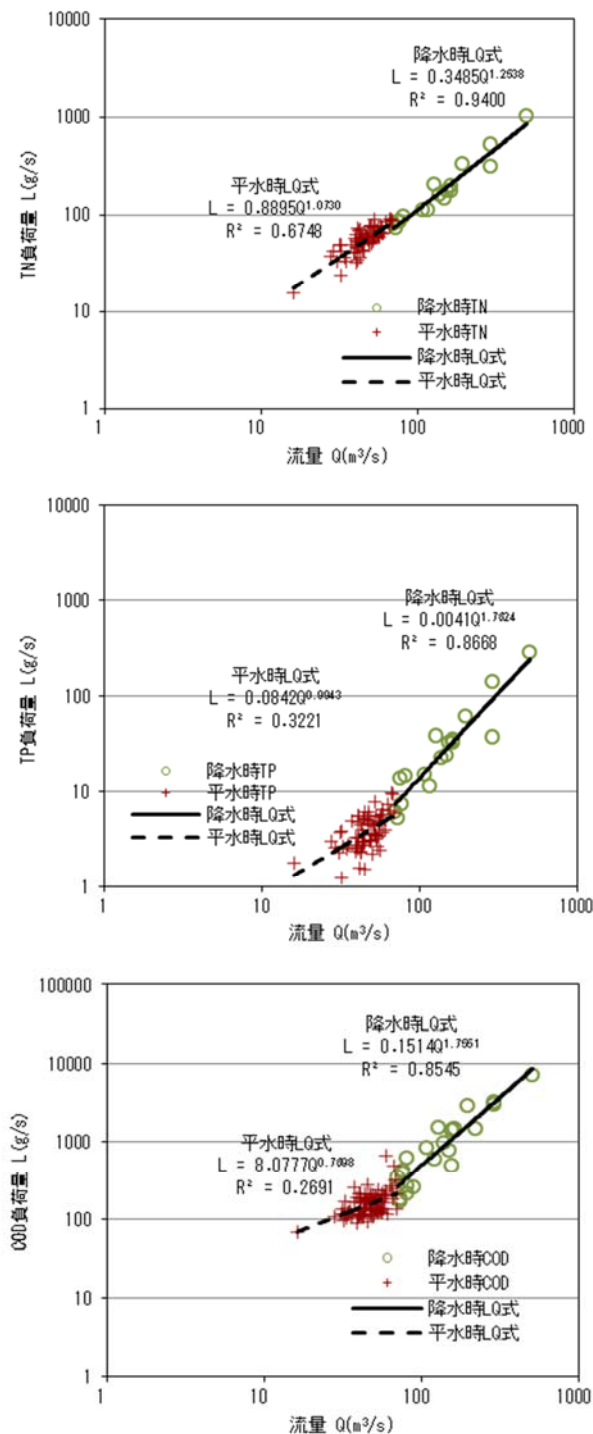


図2 小矢部川における平時時と降水時のLQ式

とが示された。

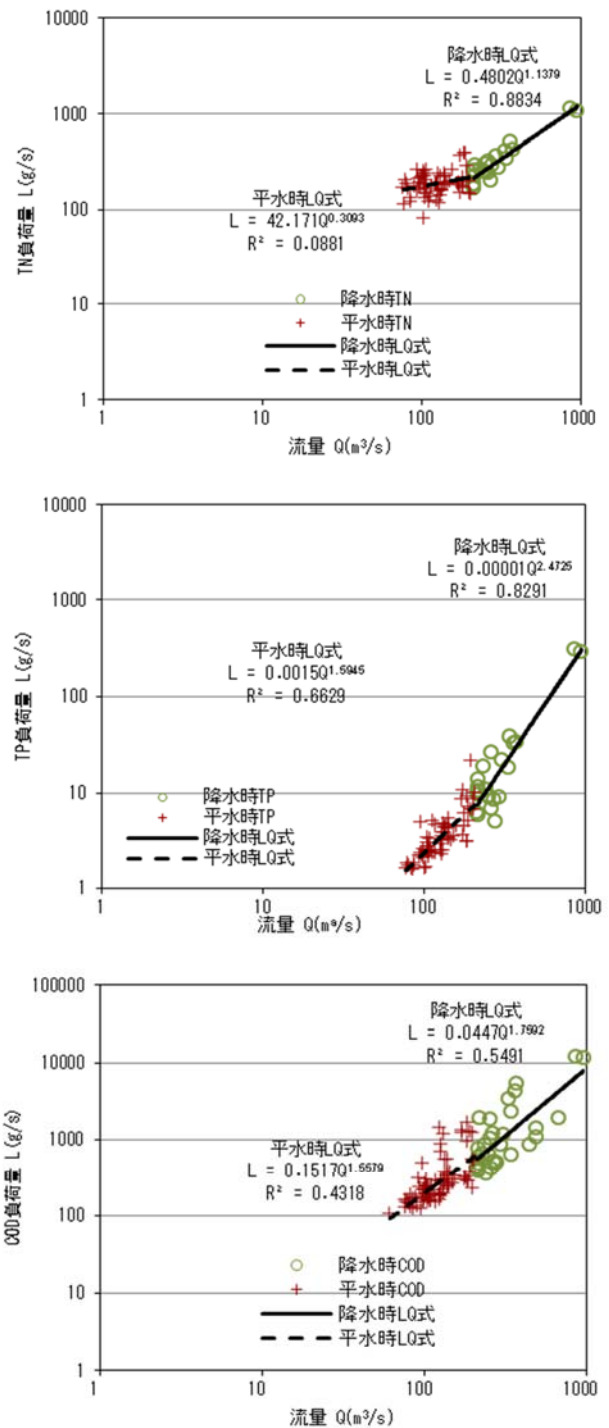


図3 神通川における平時時と降水時のLQ式

4.2 小矢部川の物質供給特性

表3に示したように小矢部川では、平時時はTNは洗出し型、TPは濃度一定型に近く、CODは希釈型、降水時はTN、TP及びCODいずれも洗出し型の特性を示した。

また、平時時、降水時ともに洗出し型の特性を示すTNでは、ベキ指数 n の値は、降水時の方が平時時よりも大きく、流量の増大幅に対する濃度の上昇幅がより大きいこ

4.3 神通川の物質供給特性

表3に示したように神通川では、平時時はTNは希釈型、TP及びCODは洗出し型、降水時はTN、TP及びCODいずれも洗出し型の特性を示した。

また、小矢部川と同様に、平時時、降水時ともに洗出し型の特性を示すTP及びCODでは、ベキ指数 n の値は、降水時の方が平時時よりも大きく、流量の増大幅に対する

濃度の上昇幅がより大きいことが示された。

4.4 負荷量の推計

LQ式を用いて推計した流入負荷量等を表4に示す。得られた流入負荷量は、国内の水質環境計画等で広く用いられている原単位法による排出負荷量と比べると、小矢部川では0.8倍から1.0倍とほぼ同程度であったが、神通川では1.2倍から1.4倍とやや大きかった。

降水時の負荷量が全体に占める割合は、小矢部川で4割から5割、神通川で4割から7割であった。

表4 LQ式等による推計負荷量

区分		負荷量(kg/日)		
		TN	TP	COD
小矢部川	LQ式による推定	6,061	559	21,063
	うち降水時負荷量	2,376	303	10,805
	全負荷量に占める降水時負荷量の割合(%)	39	54	51
	原単位法による推定	7,818	546	25,735
神通川	LQ式による推定	20,236	741	49,707
	うち降水時負荷量	8,520	534	32,135
	全負荷量に占める降水時負荷量の割合(%)	42	72	65
	原単位法による推定	17,087	532	34,832

5. まとめ

小矢部川、神通川ともに、降水時の負荷量が全体の半分近くを占めており、富山湾沿岸海域への河川の影響を検討するに当たっては、降水時も考慮した物質供給特性の把握が重要であることが示された。

6. 参考文献

- 1) 富山県：富山県水質環境計画，2015
- 2) 井上貴史，天野智順，出口修：富山湾沿岸生態系を支える河川環境特性に関する研究(第1報)－河川から富山湾への物質供給特性－，富山県環境科学センター年報，82-91，2014
- 3) 武藤章裕，天野智順，坂森重治：富山湾沿岸生態系を支える河川環境特性に関する研究(第2報)－河川から富山湾への物質供給特性－，富山県環境科学センター年報，80-92，2015
- 4) 国土交通省：水文水質データベース，水文水質観測所情報，<http://www1.river.go.jp/>

＜環境省ニュース＞

環境研究総合推進費の効率的・効果的な推進について

環境省総合環境政策局総務課環境研究技術室
(独) 環境再生保全機構環境研究総合推進部

1. はじめに

環境省では、環境研究総合推進費（以下「推進費」という。）の効率的・効果的な推進を図るため、「独立行政法人環境再生保全機構法」を改正し、推進費に係る配分業務や研究者支援業務等の一部業務を、平成28年10月より順次独立行政法人環境再生保全機構（以下「機構」という。）に移管^{*1}した。また推進費を含む競争的資金の使用に関して、内閣府を中心に各府省と協議を行い、競争的資金に係る各種ルール等の統一化を行うことで、研究資金の使い勝手が向上するように取り組んできた。これらの取り組みにより、研究者が研究資金をより効率的・効果的に活用し、また研究により専念することが可能となる等、推進費における研究の生産性の向上、研究成果の最大化に寄与することを期待する。

^{*1} 推進費の基本方針の検討・策定、環境省の行政ニーズ等の策定・提示、環境政策への活用及び推進費制度全体の管理・評価については、引き続き環境省が実施する。

2. 業務移管による研究資金の弾力的かつ効率的な運用

(1) 複数年度契約による効率的な委託研究費の使用

① 年度跨りの調達

研究計画に基づくものであることを前提に、翌事業年度の委託研究費を財源とする年度跨りの調達が可能（国際入札等、発注から納品まで期間を要する高額な研究機器の調達等）。

② 委託研究費の翌年度への繰越

未然に回避できないやむを得ない状況があること等、機構が示す要件^{*2}を満たしている場合には、当年度の委託研究費を翌年度への繰越が可能。

^{*2} 翌事業年度に研究が継続する課題において、未然に回避することの出来ないやむを得ない状況等の場合に限り、研究費の繰越が可能。

③ 年度更新手続きによる委託研究期間の空白防止

研究計画に基づくものであることを前提に、翌事業年度の委託研究費を財源とする研究者等の翌事業年度に係

る契約手続きの早期対応が可能。

(2) 直接経費の費目間流用額の拡大

委託研究費のうち、直接経費の流用した費目ごとの流用額が直接経費総額の50%を超えない場合は承認を不要とする。具体的には、以下の場合に事前承認が不要である。

① 当該年度の直接経費の費目ごとの流用額が当該年度の直接経費総額の50%（この額が500万円に満たない場合は500万円）以下の場合。累積で50%を超えた場合は事前承認が必要。

② 委託研究契約書上の計上額が0円の費目についても、流用制限範囲内であれば使用可能。

ただし、研究計画書との整合性を確認するべきと機構が判断した場合は、研究機関に内容確認をするとともに、制限の範囲内であっても、研究計画内容の変更を伴う場合は、研究計画変更申請が必要。

③ 共同実施機関の委託研究においても、同様に制限の範囲内であれば事前承認は不要。

研究計画との整合性、研究計画変更申請の要否については、研究代表機関の責任において事前にプログラムオフィサーに相談するなど、適切に対応すること。

(3) 研究機器の合算購入

推進費による研究の目的を達成するに必要十分な使用時間が保てることを条件として、直接経費で購入した研究機器を他の研究と共用で使用する、他の研究費と合算して購入することが可能。

① 共用使用の要件

・推進費による研究の実施に支障のない範囲内で研究機関が実施する他の研究等に使用すること。

・他の使用者との間で修繕費や光熱水費等に関して経費負担を明らかにする取決めをすること（実費相当の負担を請求することが可能）。

・研究機器以外の試薬、材料等の消耗品は共用使用の対象外。

② 合算購入の要件

- ・機構が「地方公共団体の試験研究機関等」（大学等）と認めた機関であること。
- ・合算に支障のない研究費であること（合算する資金の要件を確認すること）。

- ・合理的に説明し得る負担割合に基づき購入費用を区分できること。
- ・同一機関に所属する研究者に配分された研究費であり、研究者が移籍した場合も委託研究に支障の無いこと。

表1. 業務移管に伴う研究費の新たな使用ルール

	移管前	移管後
契約期間	単年度	2年度を上限とした複数年契約 ※補助金は対象外
研究費の支払い	確定払い（一部概算払い）	4分割払い（金額により一括払いも可）
直接経費の費目間流用	直接経費総額に対し 20% 以上の流用をする場合は、変更契約締結。	流用した費目ごとの流用額が直接経費の総額の 50% を超えない場合は承認不要。 ※補助金は全体の直接経費の50%まで。
購入物品の取扱い	耐用年数1年以上かつ取得価格50万円（税込）以上の物品を資産とする。 委託期間中の資産の帰属は研究機関とし、委託業務終了後は返還を求めることがある。	耐用年数1年以上かつ取得価格50万円以上(税抜)の物品を資産とし、帰属は研究機関。(研究機関が企業等の場合、資産の帰属は機構) ※補助金は取得した個人に帰属するが、取得後速やかに機関へ寄付する。
研究機器の合算購入	-	本研究に支障のない範囲で、要件に合致する場合、他の研究費との合算による研究機器の購入を認める。
研究費の繰越	-	翌事業年度に研究が継続する課題において、未然に回避することの出来ないやむを得ない状況等の場合に限り、研究費の繰越が可能。 ※補助金は対象外

※ 補助金の場合（次世代事業）の取扱いについては、機構ホームページをご確認ください。

表2. 購入物品の取扱い

	地方公共団体の試験研究機関等（※1）	企業等（※2）
資産となる物品	直接経費により取得した取得価格50万円以上（税抜）かつ耐用年数1年以上の研究機器等の物品	直接経費により取得した取得価格50万円以上（税抜）かつ耐用年数1年以上の研究機器等の物品
物品の帰属	地方公共団体の試験研究機関等に帰属	機構に帰属 （研究期間中は無償で貸付） ※固定資産税は機構が負担
物品の管理と報告	地方公共団体の試験研究機関等の規定に従い適切に管理	物品取得時に機構へ報告適切に管理する義務を負う（善管注意義務）

※1 地方公共団体の試験研究機関等（大学等）は以下の研究機関を指します。

- ア 国及び地方公共団体の試験研究機関
- イ 学校教育法（昭和22年法律第26号）に基づく大学、高等専門学校及びその附属研究機関（高等学校を除く。）
- ウ 独立行政法人通則法（平成11年法律第103号）第2条第3項に規定する国立研究開発法人
- エ 公益法人等の公的性格を有する機関であって、機構が認めるもの

※2 企業等は以下の研究機関を指します。

地方公共団体の試験研究機関等（大学等）以外の研究機関

表3. 競争的資金の統一使用ルールを導入
競争的資金に関する関係府省連絡会申し合わせ（平成27年3月31日）

	内 容	目 的
各報告書等の提出	各報告書の提出期限を事業年度（研究期間）終了後61日以内とする	事務処理手続きの合理化
報告書様式の統一	様式の簡素化し、費目構成を「府省共通区分」に準じて作成	研究期間の確保
研究機器の共用利用	購入した研究機器を一時的に他の研究で利用することが可能	研究機器の有効活用
研究費の合算使用	旅費・消耗品について他の研究費と合算して使用することが可能	研究費の効率的利用
使用ルールの統一	消耗品・備品の購入、管理に関するルールを統一	研究費の効率的利用

3. 競争的資金における使用ルールの統一

研究者、研究機関が研究資金を効率的・効果的に活用できるように競争的資金の使用に関わる各種ルール等の統一化を行うことで、研究資金の使い勝手が向上し、研究者は的確に研究資金を活用し、研究により専念できることとなり、より多くの、より優れた研究成果が期待できる。

競争的資金の使用ルール等の統一化及び簡素化・合理化は、研究の生産性の向上につながり、ひいては、科学・技術を通じた、国民生活の質的向上及び我が国経済の持続的成長へ寄与するものであることから、今般、以下の使用ルールを導入する。

(1) 年度末までの研究期間の確保

- ・競争的資金により実施する研究について、年度末一杯まで研究を実施することができるよう、研究成果報告書等の提出期限を事業年度（研究期間）終了後61日以内とする。

(2) 消耗品・備品購入における使用ルールの統一

- ・消耗品や備品の購入に関するルールや、備品として管理する物品の金額、研究機器の購入方法等について使用ルールを統一する。

(3) 購入した研究機器の有効活用

- ・購入した50万円以上（税抜）の研究機器について、本来の事業に支障を及ぼさない範囲で、一時的に他の研究開発に使用することを可能とするよう、対応することとする。

(4) 研究費の合算使用

- ・旅費、消耗品について、他の補助事業や、委託費及び使途に制限を受けない単独費等、複数種の経費による合算使用をルール化する。

(5) 報告書の様式の統一

- ・競争的資金にかかる会計実績報告について、報告書の様式を簡素化するとともに、統一化を実施することとする。

4. おわりに

推進費では、例年10月～11月頃、特に提案を求める研究開発テーマ（行政ニーズ）を提示して、次年度採択課題の公募を行っている。本年10月～11月頃に実施予定の「平成30年度新規課題公募」の際に提示する行政ニーズの策定に当たっては、地方公共団体の試験研究機関等からも様々な提案をいただいた。環境省にて国の環境政策との整合性について確認のうえ、外部有識者等で構成された委員会で審議する予定である。

平成30年度新規課題公募についても、地方公共団体からの積極的な応募をお願いする。

（参考）環境研究総合推進費

- ・環境省ホームページ「環境研究・技術総合情報サイト」
: <http://www.env.go.jp/policy/kenkyu/>
- ・機構ホームページ「環境研究総合推進費サイト」
: <https://www.erca.go.jp/suishinhi/>

＜支部だより＞

東海・近畿・北陸支部

全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部の活動について、報告します。

(支部事務局：富山県環境科学センター)

1. 平成28年度支部役員会

- (1) 開催日
平成28年7月22日(金)
- (2) 場所
富山県環境科学センター(射水市)
- (3) 議事
 - ア 平成27年度収支決算及び監査結果報告書について
 - イ 平成28年度収支予算(案)及び会計監事の指名について
 - ウ 平成28年度全国環境研協議会会長賞被表彰者の推薦について
 - エ 平成28年度支部長表彰被候補者について
 - オ 平成28年度支部専門部会による事業活動計画の応募について
 - カ 平成28年度支部総会等開催要領(案)について
 - キ 平成28年度支部総会における討論議題について
 - ク 支部役員及び本部役員の選出並びに支部行事担当機関順序について(案)

2. 平成28年度支部総会

- (1) 開催日
平成28年9月2日(金)
- (2) 場所
ウインクあいち(愛知県産業労働センター)
(名古屋市)

(3) 議事

- ア 平成27年度事業報告について
- イ 平成27年度収支決算について
- ウ 平成28年度事業計画(案)について
- エ 平成28年度収支予算(案)について
- オ 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部における支部役員及び本部役員の選出(案)について

(4) 報告

- ア 平成28年度役員会報告について
- イ 全国環境研協議会組織図等について

(5) 討議

- ア 各機関のもつ管理・運営上の問題
 - ・ 化学物質に関するリスクアセスメントの実施について
 - ・ 非常用電源等の確保等について
 - ・ 環境GLPについて
 - ・ 各機関における民間との共同研究・委託研究等の取り組み事例について
- イ 各機関相互の情報交換に関するもの
 - ・ 分析委託業務における水質分析結果の信頼性確保について
 - ・ 毒劇物等の管理方法について
 - ・ 庁舎(建て替え)に関することについて
 - ・ 分析機器の相互利用について

なお、支部総会終了後、支部長表彰式が執り行われ、長年にわたり業務の推進に功績のあった4名の方が支部長から表彰されました。

「全国環境研会誌」投稿規定

1 本誌は、全国環境研協議会の会員である環境研究機関の連絡を密にし、会員相互の研究成果の発表と交流、業務の情報交換等を図り、もって地域住民の健康の保護と生活環境の保全に寄与することを目的として、発行するものである。

したがって、その内容は、論説、総説、報文、資料、速報、ニュース、トピック等幅の広いものとする。

2 本誌への執筆者は、原則として本協議会会員機関の職員とする。

3 編集は、全国環境研会誌編集委員会で行う。編集委員会は事情により、執筆者に改稿を求め、また内容のいかんによっては原稿を受理しないことがある。

4 調査研究結果をとりまとめた論文(報文、資料、速報)は原則として、他誌に未発表のものとする。

5 報文および資料原稿は、次の要領および別に定める様式に従ってMicrosoft Word (バージョン2010以降)を用いて作成するものとする。

① 本文の文字数は1ページあたり、25文字×47行×2段組みとし、6ページ以内を原則とする。

ファイルのサイズは2MB以下になるよう、図や表を貼り付ける際にはファイルサイズを縮小する等工夫し、貼り付ける。

② 本文中の文字の書式は明朝文字(9.5pt, 行間15pt, 左揃え)を使用し、章節項については、ゴシック文字(10.5pt, 行間12pt, 段落前6.4pt, 段落後0行)を使用する。本文と次の章の間は1行(15pt)空ける。

なお、編集委員会への提出は、電子メールまたは光ディスク(CDまたはDVDに限る)によって送付する。また、以下のものを別途ワード形式またはテキスト形式とし、あわせて提出する。

ア. 和文題名、著者名、所属機関名

イ. 英文題名、著者名、所属機関名

ウ. キーワード(5ワード程度、英文の場合は英文キーワードとする)

③ 文体は、ひらがな、漢字による口語体とし、現代的な遣いを用いる。

④ 漢字は常用漢字とする。ただし、固有名詞や学会で広く用いられている慣用の術語はこの限りでない。

⑤ 句読点は、カンマ(、)、句点(。)とし、中点(・)との区別を明確にし、全角を用いる。また、

行のはじめに配置させない。

⑥ 英字は半角を用いる。

⑦ 数字はアラビア数字を用い、半角とする。

⑧ 小数は0.123, 1.23×10^6 のように書き、 $\cdot 123$, $1.23 \cdot 10^6$ などは用いない。

⑨ 単位は原則としてSI単位系に従って表記する。ただし容量単位はリットル(L)あるいは立方メートル(m^3)を用いることを原則とする。

⑩ 単位および数値は2行にまたがらないこと。

⑪ 化学式は C_6H_5OH のように表し、 $C6H50H$ としない。

⑫ 数式は原則として $\frac{a}{b}$, $\frac{a+b}{c+d}$, $e^{-\frac{E}{KT}}$ と記載するが、文中に出てくるものは a/b , $(a+b)/(c+d)$, $\exp(-E/KT)$ のように記載する。

⑬ 文中の区分けは、ポイント・システムによる記号を用いて、大見出し、中見出し、小見出しなどを明記する。

〔例〕 1., 2., 3., 1.1, 1.2, 1.1.1, 1.1.2

⑭ 図および表は、図の下部に図番号および図題を記載し、表の上部に表番号および表題を記載する。必要に応じてファイルサイズを縮小して、貼り付ける。また、図表および文字・数字は明瞭に記載し、線の太さや字の大きさに留意する。

⑮ 図および表の番号と説明は、要旨が英文の場合、原則として説明も英文とし、図表番号および本文中の参照はFig. 1, Table 1のようにする。また、要旨が和文の場合には、図表番号および本文中の参照は図1, 表1のようにする。なお、写真も図として取扱い、番号は図の通し番号に従う。

⑯ 引用文献は、下記の凡例に準じ、論文の場合は著者名、論文名、雑誌名、巻、(号)、ページ、発行年の順に、単行本の場合は、著者、書名、引用ページ、発行所、発行所の所在地、発行年の順に記入する。編集者がいる場合には著者名、論文名、編集者名、書名、引用ページ、発行所、発行所の所在地、発行年の順に記入する。ウェブページの場合は、発信者名、題名、ウェブアドレス(最終アクセス日)の順に記入する。

著者が複数の場合は、間にカンマ(、)を入れる。

著者名の後にコロン（:），論文名と雑誌名の間にピリオド（.）を入れ，その他の各項の間にすべてカンマ（,）を入れる。

発行年号は西暦を用い，「年」の字は入れない。

雑誌名は原則として，省略せずに記載する。ただし，省略が公式名となっている場合には，略称を使用してもよい。

巻（Vol.）は太文字とする。ページは通巻ページを記す。号（No.）ごとのページしかない場合には，巻の次に号を（）内に記す。また，英文雑誌名はイタリック体とする。

〔例〕

- 1) 藤村葉子，中島淳：小規模合併浄化槽の処理水性状と循環運転による窒素除去。水環境学会誌，**21**，33-38，1998
- 2) Flanagan W. P. : Biodegradation of dichloromethane in a granular activated carbon fluidized-bed reactor. *Water Environment Research*, **70**, 60-66, 1998
- 3) 太田久雄，長尾隆：公害と気象，p. 154，地人書館，東京，1974
- 4) Bames R. D. : Invertebrate Zoology, 4th Ed., p. 676, Holt-Saunders International, Tokyo, 1980
- 5) 日本化学会編：大気の化学，pp. 76-81，学会出版センター，東京，1990
- 6) Koss G., Koransky W : Pentachlorophenol in different species of vertebrates after administration of hexachlorobenzene and pentachlorophenol, pp. 131-137, Plenum Press, NewYork, 1978
- 7) 環境省：ジクロロメタンによる大気の汚染に係る環境基準について，<http://www.env.go.jp/hourei/01/000025.html>（2016. 5. 11アクセス）
- ⑰ 校正のために，原稿，図，表のコピーを手元に保管すること。
- ⑱ 本誌発行後の正誤訂正は，執筆者の申し出により次号に掲載する。
- ⑲ 原稿料，掲載料はともに無料とする。
- 6 論説，総説原稿の作成は，報文に準ずるが，原稿枚数は12ページ以内を原則とする。
- 7 速報，ニュース，トピックの原稿の作成は，報文に準ずるが，原稿枚数は2ページ以内を原則とする。
- 8 ニュース，トピック等の原稿の取扱いについては編集委員会において決定する。
- 9 投稿原稿の著作権に関する事項については，以下のとおりとする。
 - ① 本誌に掲載された著作物の著作権，およびオンライン上で公開された著作物など電子的形態等他の媒体による利用も含めた包括的な著作権は本協議会に帰属する。本規定はすでに公刊された著作物についても適用する。
 - ② 投稿に際しては，論文として掲載された場合に当該原稿の著作権が本協議会に帰属することを，著者全員が同意しているものとみなす。
 - ③ 本協議会が所有する著作権を利用する場合には，本協議会の許諾を必要とする。ただし，著者自身による学術研究目的等での利用（著者自身による編集著作物への転載，掲載，オンラインによる公衆送信，複写して配布等を含む。）などの場合に限って，本協議会は無条件で許諾するものとし，著作者は本協議会に許諾申請をする必要はない。

なお，その利用に際してはその著作物が本協議会発行誌に掲載されたものであることを明記しなければならない。
- 10 以上の規定以外に必要事項が生じた場合には，広報部会においてその取扱いを決定し，特に重大な変更でない限り，そのまま，投稿規定に新項目として追加する。

（付則）

この規定は，平成20年7月8日から施行する。

（平成21年5月1日部分改訂）

（平成24年12月21日部分改訂）

（平成26年5月20日部分改訂）

（平成27年11月27日部分改訂）

（平成28年5月26日部分改訂）

（平成29年5月31日部分改訂）

編集後記

本号から全国環境研会誌の編集を三重県保健環境研究所が担当することとなりました。何かと不慣れな点が多々あるかと思いますが、どうぞよろしくお願いいたします。また、前任の広島市衛生研究所の編集委員の皆様におかれましては2年間たいへんお世話になりました。

さて、三重県保健環境研究所は、三重県四日市市桜町の丘陵地帯にあります鈴鹿山麓リサーチパーク内にあり、地名のとおり4月上旬の桜が満開の折には、非常にきれいなところ。また、周辺地域の四日市市水沢町ではお茶の生産が盛んで、茶畑が広がっており、当研究所の職員は毎日茶畑の中を通勤しています。特にこのあたりは、かぶせ茶の生産が盛んで、寒冷紗のかぶった茶畑があらこちらで見受けられます。かぶせ茶とは茶の新芽を寒冷紗などで覆い、直射日光が当たらないように栽培した茶のことで、茶葉を1～2週間ほど被覆するようです。これによって、茶葉は鮮やかで艶のある深緑色になり、「かぶせ香」と呼ばれる独特で上品な甘い香りを発し、渋みが少なく、甘みとまろやかさのあるお茶となるようです。特に、60℃くらいのお湯でお茶を入れると、甘みとまろやかさが増すようです。三重県は、この四日市市水沢町、鈴鹿市、亀山市を中心とした北勢地域や、やや南の奥伊勢地域でのお茶の生産が盛んで、玉露やてん茶も含めた「おいしい茶」の生産量が平成26年には全国1位となっています。

三重県と言えば、伊勢神宮が有名であり、昔は一生に一度はお伊勢参りを言われておりましたが、現代では何度もお見えになった方もいらっしゃると思います。昨年は、伊勢志摩地域で主要国首脳会議サミットが開催され、



各国の首脳が伊勢神宮にも来られましたので、世界的にも注目を浴びました。この伊勢志摩地域は伊勢えびやあわびなどの海の幸もたくさんありますので、ぜひ一度は伊勢神宮に参拝いただき、海の幸を味わっていただけたらと思っています。

最後になりましたが、巻頭言を執筆いただきました岡山県環境保健センター岸本所長様、特集の「各学会併設全環研集会・研究発表会」を担当いただきました秋田県健康環境センターの皆様、報文を投稿いただきました皆様、「環境省ニュース」を執筆いただきました環境省環境研究技術室様、「支部だより」を執筆いただきました富山県環境科学センター様には、お忙しいところご協力をいただき、ありがとうございました。今後とも会誌への積極的な投稿についてご協力をお願いします。

(三重県保健環境研究所)

平成29年度

全国環境研協議会広報部会

< 部 会 長 > 三重県保健環境研究所長
< 広報部会担当理事 > 石川県保健環境センター所長

季刊 全国環境研会誌 Vol.42 No.2(通巻143号)

Journal of Environmental Laboratories Association

2017年6月23日発行

発行 全国環境研協議会

編集 全国環境研会誌 編集委員会