

LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究 (45)

内藤宏孝(愛知県環境調査セ), 渡辺正敏, 長谷川瞳(名古屋市環科研), 上堀美知子
(大阪府環農総研), 佐々木和明(岩手県環保研セ), 清水 明(千葉県環研セ)
鈴木 茂(中部大), 吉田光方子(兵庫県環研セ), 八木正博, 山路 章(神戸市環保研)
大野ちづ子, 藤井伸基(徳島県保環セ), 劔持堅志, 前田大輔(岡山県保環セ)
飛石和大, 塚谷裕子(福岡県保環研)

第 19 回環境化学討論会 (春日井市) 2010.6

1. はじめに

GC/MS では測定困難な環境中化学物質について, LC/MS の適用可能性を検討した. 本報は環境省委託化学物質分析法開発調査 (LC/MS) における検討で得られた主な知見を取りまとめたものである.

2. 結果・考察

(1) 1,1'-[イミノジ(オクタメチレン)]ジグアニジン (イミノクタジン) の分析

グアニジン系殺菌剤であるイミノクタジン酢酸塩の分析法について検討した. 現在, イミノクタジン酢酸の分析は, ニンヒドリンによるポストカラム誘導体化 HPLC 法が採用されている. しかしながら, 新たに反応液を送液するポンプや反応槽が必要で, また, 強塩基性の極性物質であるイミノクタジンそのものを HPLC へ導入するため, 試料注入部, カラム等に吸着され, クロスコンタミネーションが生じやすい問題がある. このため, HPLC へ導入する前の段階でイミノクタジンを誘導体化し, LC/MS/MS 法で定量する方法を検討した. 精製水を水酸化ナトリウムでアルカリ溶液にし, イミノクタジン酢酸塩を添加後, 塩化ベンゾイルを加え誘導体化を行う. この反応液をジクロロメタンで抽出し減圧濃縮後, アセトニトリルに転溶し, LC/MS/MS により定量した. 本分析法の IDL は 0.021 pg であり, 0.0132~1.32 ng/mL の範囲で良好な直線性($r=0.9999$)が確認された. 従来の分析法に比べ, 1/1000 以下の極微量のイミノクタジンの検出が可能であり, また, 再現性(変動係数 4.1%)にも優れていることから, 水道水, 環境水などの水質試料中のイミノクタジンの分析法として有用である.

(2) ジエチルスチルベストロールの分析

この物質は環境省からの要求感度が 0.01ng/L と非常に低濃度であるために, 前処理時に 4000 倍程度濃縮する必要がある. 高濃縮し, 機器へ大量注入(100 μ L)することにより, クリーンアップを行っても, 測定時にはイオン化抑制などの影響が避けられず, 十分な回収率を確保することが困難である. (Fig. に注入量と IS の回収率を示す)

試料 2L にサロゲートとして DES- d_8 を 5ng 添加してろ過する. ろ紙上の SS はメタノール 5mL で 2 回

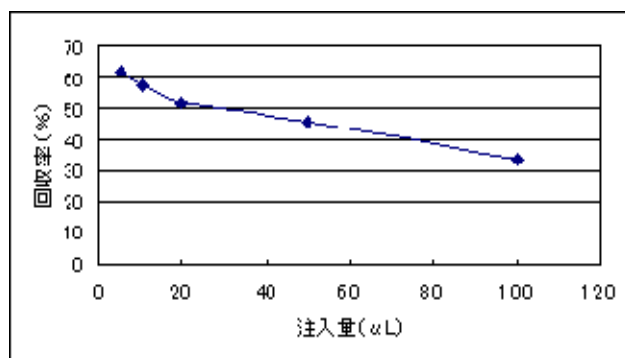


Fig. Efficient of injection volume to LC/MS/MS

ろ液と合わせて試料水とし, 6N 塩酸で pH2.5 に調製する. 固相カートリッジはメタノール, 水でコンディショニングした後, 20mL/min の速度で通水する. 固相カートリッジは水洗, 吸引脱水後, 5mL のメタノールで溶出して, そのまま GC/SAX/PSA カートリッジに通す. カートリッジはさらに 12mL のメタノールで溶出する. 溶出液は 40 $^{\circ}$ C の水浴を備えた窒素吹き付け装置で 0.25mL まで濃縮し, 水で 0.5mL にメスアップした後, 超音波装置に 2 分間程度かけて試料液とする.

LC 条件 (Waters 社製 Alliance2695) XBridgeTM Shield RP18, 3.5 μ m, 2.1 $\times$ 100mm, 2mM 酢酸アンモニウム水溶液およびメタノールのグラジエント分析, MS 条件 (Micromass Quattro micro API) Cone : 40V, Collision Energy:30eV, Capillary:3kV, Source Temp:120 $^{\circ}$ C, Desolvation Temp:350 $^{\circ}$ C, Desolvation Gas:700L/hr, ConeGas:50L/hr, イオン化法:ESI -Negative, モニター:DES 267.45 $\rightarrow$ 237.41, DES- d_8 275.43 $\rightarrow$ 245.47.

名古屋港及び伊勢湾における表層・柱状堆積物中の 臭素系難燃剤の分布

長谷川瞳，鈴木直喜，渡辺正敏，大場和生，小島節子

第 19 回環境化学討論会（春日井市）2010.6

【はじめに】

我々の生活環境中に存在する建材・繊維製品・樹脂製品・電化製品などには，安全性のため，その多くに難燃剤が使用されている．これらの難燃剤には，環境汚染物質として知られている有機ハロゲン系化合物が多く，中でも最近では臭素系難燃剤に高い関心が集まっている．これらの臭素系難燃剤は，残留性有機汚染物質(POPs)と類似の物理化学性を有することから，その使用に伴う環境汚染拡大と生態影響が懸念されている．ヘキサブロモシクロデカン(HBCD)は建材や繊維等に広く使用されている臭素系難燃剤のひとつである．同じく臭素系難燃剤であるポリ臭素化ビフェニルエーテル(PBDEs)が欧州で使用規制されるようになったことをきっかけに，HBCD はその代替品のひとつとして使用量が増加傾向にある．すぐれた性質を持つ一方で，環境中における残留性・生物蓄積性から人や生態に対するリスクが懸念されている．我が国では化審法第一種監視化学物質に指定されており，また，次期 POPs 候補物質として社会的関心も集めている．

臭素系難燃剤を対象とした環境モニタリングは日本各地で実施されつつあり，特に PBDEs に関しては柱状採泥試料などを用いた調査報告例もある．しかしながら，柱状採泥試料中の HBCD を調査した例はまだ少なく，特に中部地方における汚染実態を調査した報告例はない．本研究では，名古屋港内の堆積物試料を用いて臭素系難燃剤の平面濃度分布を調査するとともに，名古屋港および伊勢湾柱状泥試料を用いて，鉛直濃度分布を調査した結果について報告する．

【試料および方法】

名古屋港の堆積物試料は，2009 年 11 月に港内 22 地点でスミス・マッキンタイヤ式採泥器を用いて採泥した．そのうち 1 地点でアクリル製コアを使用して，不攪乱柱状泥試料を採取し，堆積物表層から 2cm ごとに層切りを行った．層毎にステンレス製容器に分取し，複数の柱状泥試料をコンボジットして分析用試料に供した．

伊勢湾の底質は，2009 年 8 月に湾内 2 地点で柱状泥試料を採取し，同じく 2cm ごとに層切りした試料とした．

採取した試料はソックスサームにて抽出した後，硫酸処理，フロリジルカラムにて精製・分画した．さらに，アセトニトリルに転溶して試料液とし，高速液体クロマトグラフタンデム質量分析装置(LC/MS/MS)，ESI-negative にて同定・定量を行った．なお，内標準物質として， $^{13}\text{C}_{12}$ - α ， β ， γ -HBCD の 3 物質を添加し，補正に用いた．

【結果と考察】

名古屋港および伊勢湾の堆積物試料を分析した結果，ほとんど全ての地点において，HBCD が検出された．また，その異性体の比率は γ 体が最も高濃度になるパターンが最も多かった．これは，現在，使用されている工業製品中の異性体パターンと近い．しかしながら，一部の地点においては， γ 体よりも α 体の方が高濃度であったり，両者が同程度の濃度であった．この理由については現在考察中．名古屋港鉛直濃度分布の結果については，港内の堆積速度は， $0.7\text{cm}\cdot\text{g}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$ と報告されており，約 30 年分の経年変化を測定したことになる．HBCD の鉛直濃度は約 10 年前から増加しており，日本における HBCD 使用量の推移とよく合致する結果となった．一方，伊勢湾のコアサンプルでは，湾の中央部・奥部ともに，このような傾向を確認することは出来なかった．

【結論】

名古屋港および伊勢湾の堆積物中には広範囲にわたり HBCD が分布しており，その濃度レベルは日本の他の海域と同程度であることが明らかになった．また，コアサンプルを分析したことにより，堆積物中に蓄積する HBCD は 1990 年代後半から増加傾向がみとめられ，実際の使用量に伴って濃度が推移していることが明らかになった．

魚試料中の PBDE 迅速分析への ELISA の適用と名古屋市での汚染実態

山守英明, 安藤良, 鈴木直喜, 大場和生, 小島節子

第 19 回環境化学討論会 (春日井市) 2010.6

1. はじめに

臭素系難燃剤の 1 つであるポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の, 魚試料中での実態を明らかにするため, 一次スクリーニング法として ELISA の適用性について検討を行い, GC/MS による定量結果と比較した。

また, あわせて, 本法を適用し定量した名古屋市内に生息している魚類の PBDE による汚染実態について報告する。

2. 方法

1) 抽出方法

生物試料 (名古屋市内の河川および海域で捕獲した魚類の可食部) からの抽出方法は, 農薬等の環境残留実態調査分析法¹⁾を参考に, アセトン-ヘキサン(1:2)にて, ホモジナイズ抽出する方法にて行った。

2) ELISA

ELISA 適用試料は, 抽出の際, サロゲート物質を添加せず, ホモジナイズ抽出後, ヘキサン溶液とし, Sep-Pak フロリジル処理後, メタノールへ転溶し測定に供した。ELISA キットは, PBDE-ELISA (製造元: Ablaxis LLC 輸入元: 和光純薬 (株)) を使用した。

3) GC/MS および GC/ECD による定量

GC/MS による測定試料は, 生物試料にサロゲート物質(¹³C-PBDE 異性体)を添加し, ホモジナイズ抽出後, アセトニトリル分配, 硫酸処理, フロリジルカラム処理し, 測定に供した。GC/ECD による測定試料には, サロゲート物質を添加せず, GC/MS 測定試料と同様な前処理を行い, 測定に供した。

3. 結果と考察

1) 生物試料への ELISA 適用に関する検討

ELISA に適用する際, 魚試料の脂質が妨害となったので, 脂質除去について検討した。脂質除去法として, アルカリ分解および固相抽出について検討した。アルカリ分解処理では, 分解により PBDE 異性体の組成変化が起こることが分かり, 適用できなかった。一方, 固相抽出では, Fig.1 の結果から, ヘキサン 20mL で展開すると, PBDE は 95%以上溶出し, 脂質は Sep-Pak 中に残存することが分かった。ただし, 試料中の脂質量が多い場合は, 1 つの Sep-Pak では, 破過する恐れがあることも分かり, 試料通過後, 窒素パージした際に, 油状のものが認められる場合は, 再度 Sep-Pak 処理する必要がある。以上より, 脂質の除去は, Sep-Pak フロリジル処理で行うこととした。

2) ELISA と高分解能 GC/MS 定量値の比較

生物試料を ELISA および GC/MS により定量し, 両測定値を比較した。なお, GC/MS の定量値は, 各異性体の総和濃度(Σ BDE), で表してある。直線回帰した場合, 決定係数 $R^2=0.82$ で傾きが 1.75 の直線が得られた (Fig.2)。したがって, 生物試料中の PBDE 測定に際し, ELISA によるスクリーニングは有用であると考えられた。

【参考文献】1) 環境庁水質保全局編, 農薬等の環境残留実態調査分析法, p97-99(2000)

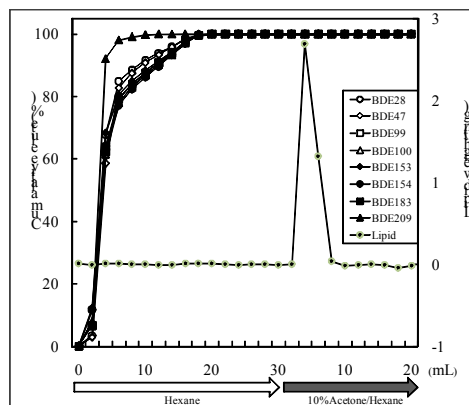


Fig.1 Sep-Pak からの PBDE と脂質の溶出

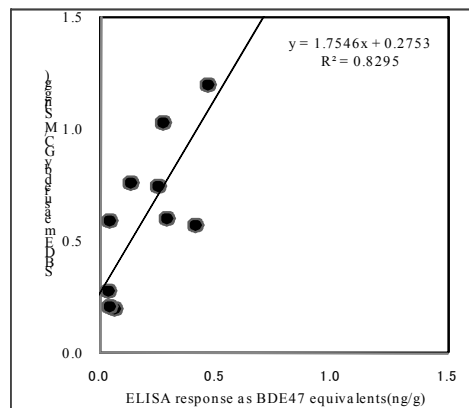


Fig.2 魚試料の ELISA と GC/MS 法による定量結果の相関関係

伊勢湾底質中ダイオキシン類および PCB の濃度推移

大場和生, 鈴木直喜, 安藤良, 渡辺正敏

第 19 回環境化学討論会 (愛知県春日井市) 2010.6

1. はじめに

ダイオキシン類は, 化学品合成, 漂白, 金属精錬, 燃焼などにより生成され, それを含む製品使用, 排ガス, 排水に伴って環境に放出される. 大気や河川に排出されたダイオキシン類は, 移流・分解などを経た後, 土壌, 底質に蓄積する. 特に底質は流出土壌の行き先であるとともに, 水生生物の生息環境であり, ダイオキシン類の汚染経路において重要な位置を占める. 湖沼, 海域底質におけるダイオキシン類の経年的な蓄積については, 柱状試料を用いた研究がなされている¹⁻⁵⁾. 今回, 伊勢湾底質のダイオキシン類, PCB について経年的な推移を調査したので, その結果を報告する.

2. 方法

2009 年 8 月に, 伊勢湾中央部でコアサンプラーにより底質柱状試料を採取した. 試料を 2cm 毎に切断, 風乾し, ソックスサーム (Gerhardt) 抽出器を用いてトルエンで抽出した. 抽出液を精製し, HRGC/HRMS(Agilent6890/ JEOL JMS-700D)でダイオキシン類と PCB を測定した.

3. 結果と考察

総ダイオキシン類, 総 PCB の深さ別濃度を Fig.1, 2 に示す. いずれも深さ 34cm から増加し, 30cm 付近で最高となり, その後減少している. ただし, PCB が 28-26cm で急減していることに対し, ダイオキシン類の減少は緩やかである. Fig.2 で総 PCB と Co-PCB の割合はほぼ一定であり, 濃度推移もよく一致していることから, 試料中 Co-PCB はほとんどが PCB 製品由来と考えられる.

総ダイオキシン類の内, PCDD の割合はいずれの試料でも約 8 割であり (Fig.1), OCDD のみで 6 割以上を占めていた. OCDD は, 1960 年代に使用された除草剤ペンタクロロフェノール (PCP) に含まれる異性体であり, 34-30cm における急増はその影響と考えられる. OCDD と類似した推移は H₇CDD, T₄CDD で見られた. T₄CDD は 1970 年代から使用された除草剤クロルニトロフェン (CNP) に多く含まれることから, CNP が起源の一つと考えられている. PCP と CNP の使用年代の違いから, 東京湾では OCDD が 1970 年頃最高濃度を示すのに対し, T₄CDD は 1980 年頃にピークがある⁵⁾. 一方, 伊勢湾試料ではこのような違いは見られず, 使用状況などの違いがあると考えられる.

【参考文献】

- 1) Czuczwa, M. J., Niessen, F. and Hites, R. A., Chemosphere, 14, 1175-1179 (1985)
- 2) Sakai S., Deguchi S., Urano S., Takatuki H., Megumi K., J. Environ. Chem., 9, 379-390 (1999).
- 3) Masunaga S., Yao Y., Ogura I., Nakai S., Kanai Y., Yamamuro M. and Nakanishi J., Environ. Sci. Technol., 35, 1967-1973 (2001).
- 4) 環境省: 報道発表資料平成 12 年 2 月 17 日, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=1684>
- 5) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宜人, 葛西孝司, 飯淵幸一, 東京都環境科学研究所年報, 2001, 112-120

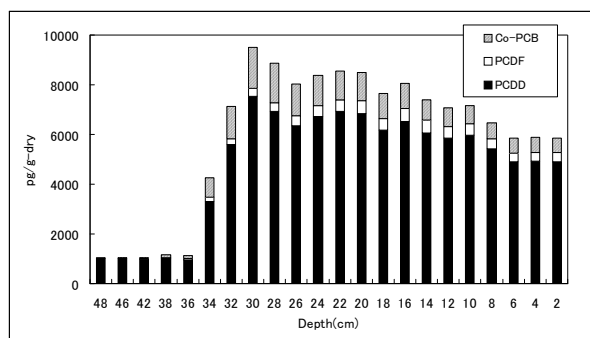


Fig.1 PCDD/F and Co-PCB concentrations

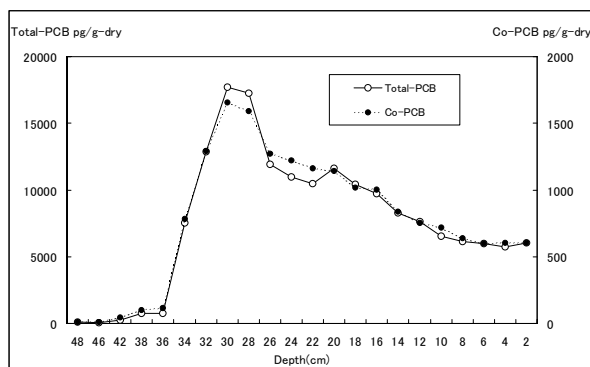


Fig. 2 PCB concentrations

2010 年春季の名古屋市における TSP および PM_{2.5} の

水溶性成分について

池盛文数¹⁾, 久恒邦裕¹⁾, 山神真紀子¹⁾

三原利之²⁾, 戸塚ゆ加里³⁾, 渡辺徹志⁴⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学研究所, ²⁾ 岐阜県保健環境研究所,

³⁾ 国立がん研究センター研究所, ⁴⁾ 京都薬科大学,

第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会（名古屋市）2010.8

1. はじめに

近年, 中国を中心とする大陸からのエアロゾル越境輸送が注目されており, その研究が精力的に行われている. 名古屋市においても, 黄砂飛来等に代表されるように, エアロゾルの越境輸送が確認されている. 特に, 今年の 3 月には, 名古屋のみならず, 日本全域に大規模な黄砂が飛来した.

今回は, 2010 年 3 月 12 日～25 日に捕集した大気粉じん (TSP: 午前 10 時から翌日 10 時) 及び, 微少粒子状物質 (PM_{2.5}: 午前 9 時 30 分から翌日 9 時) について, その成分を分析し, 黄砂を含む越境輸送について検証したので, その結果を報告した.

2. 方法

測定は名古屋市南部に位置する名古屋市環境科学研究所の 4 階建て屋上で行った. TSP はハイボリュームエアサンプラーを用いて流速 1000 L/min にて, 石英繊維ろ紙 (PALL 社製: PALLFLEX 2500QAT-UP) により捕集し, PM_{2.5} は FRM2000 (R&P 社製) 2 台を用いて流速 16.7 L/min にてそれぞれテフロンろ紙 (PALL 社製: PALLFLEX TK15-G3M), 石英繊維ろ紙 (PALL 社製: PALLFLEX 2500QAT-UP) により捕集した. イオンクロマトグラフ法により, イオン成分 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, シュウ酸), TOC 計を用いて水溶性有機炭素 (WSOC) を測定した. また, 熱分離・光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer を用い, IMPROVE プロトコルにより有機炭素 (OC), 元素状炭素 (EC) を測定した.

3. 結果

大規模黄砂は, 3 月 21 日未明から飛来し, 短時間で通過したため, 3 月 20 日のサンプルが高濃度となっている. 黄砂は, そのイベントによって飛来する粒径が違ふことが予想されるが, 今回の大規模黄砂は, PM_{2.5} の濃度に大きな影響を与えるものであった. 3 月 20 日はイオンも特異的に高濃度になっており, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, シュウ酸は二週間の中で最高値を示した. これらは土壤に含まれるイオン種, もしくは二次的に生成するイオン種であるので, 黄砂とともに二次的生成物質が輸送, もしくは前駆体が輸送中に反応し二次生成物質が生成し輸送されたことが示唆される. 黄砂飛来時に, 顕著な OC の濃度上昇が見られるが, EC の濃度は前日より減少し, WSOC の濃度は若干上昇するにとどまった. よって, 水溶性ではない OC が WSOC よりもより多く大陸から輸送されている可能性が示唆された. 先ほど述べたように, シュウ酸は二次生成の指標の一つとして考えられ, WSOC にも分類される. シュウ酸は大規模黄砂時に濃度が上昇したが, WSOC はあまり上昇しなかった. WSOC 中のシュウ酸は大規模黄砂時において約 20%程度で, シュウ酸の上昇が WSOC の濃度上昇に与える影響は大きいとは言えず, TSP 中の WSOC 濃度では大陸からの輸送について考察するのは難しいことがわかった. OC は熱分離により, 4 つの温度区分 (～120℃: OC1, 120℃～250℃: OC2, 250℃～450℃: OC3, 450℃～550℃: OC4), さらに光学補正により補正炭素 (pyOC) の 5 つに分類できる. TSP において, 大規模黄砂飛来時には, 特に pyOC の濃度が上昇していた. 逆に, OC2 の濃度は減少した. pyOC は炭化した有機炭素量と言えるが, 光学補正を確認すると, 炭化の大部分は, OC3 以降に起こっていることが確認できた. そこで, OC3, OC4, pyOC を高沸点 OC とすると, 黄砂飛来時の OC における高沸点 OC の含有率は, 96%となった (二週間平均 78%).

PM_{2.5} においては, 大規模黄砂飛来時に, 前日より濃度が上昇するものの, TSP のように, 高濃度の pyOC は確認できなかった. よって, 粒径 2.5 μm よりも大きな粒径区分により高沸点の OC が含まれていることが示唆された.

名古屋市における PM_{2.5} の経年変化と季節変動

山神真紀子, 池盛文数, 久恒邦裕, 中島寛則

第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会（名古屋市）2010. 8

1. はじめに

名古屋市では、2003 年度から大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアルに従い、米国の標準測定法 (FRM) によるフィルター採取を、市内 1 地点（名古屋市南区）で継続的に行ってきた。2003～2006 年度の結果をもとに、名古屋市における経年変化と季節変動の特徴についてまとめたものである。

2. 方法

測定地点は名古屋市環境科学研究所の 4 階建て屋上で行った。PM_{2.5} の採取には R&P 社製 FRM Model 2000 を 2 台用いた。サンプリングは 23.5 時間採取で、年間約 200 日分の採取を行った。PM_{2.5} の濃度測定、イオン成分、炭素成分の分析を行った。

3. 結果と考察

PM_{2.5} 濃度の月平均値は年度によってばらつきが大きく、明確な季節変動はないが、5、6 月および 11 月が比較的高濃度となっていた。PM_{2.5} 濃度は低下傾向にあり、年平均濃度は 2003 年度が 25.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったものが 2006 年度には 23.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、この 4 年間に濃度が 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 低下した。

PM_{2.5} の成分として最も濃度が高い硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度は、春から夏にかけて濃度が高く、冬に低い季節変動を示した。年平均濃度は横ばいで推移しており、PM_{2.5} 濃度の低下には寄与していなかった。元素状炭素 (EC) 濃度は、11,12 月に若干高くなる季節変動を示した。年平均濃度は低下傾向にあり、2003 年度から 2006 年度にかけて 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 低下した。PM_{2.5} 濃度が低下した 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中の約 8 割が EC 濃度の低下によるものであった。

PMF 法 (EPA PMF 3.0) による発生源寄与率の推定を行った。その結果、発生源は 7 つに推定された。最も寄与の大きい発生源は硫酸塩が主成分の二次生成であった。硝酸塩が主成分の二次生成の寄与率と併せると、全体の約 40%が二次生成による粒子であることが推定された。これらの粒子は明確な低下傾向を示していなかった。最も寄与濃度が低下している発生源はディーゼル排気であった。名古屋市で観測された PM_{2.5} 濃度の低下は、ディーゼル排気の低下、すなわち自動車排出ガス規制による効果やディーゼル車の走行量が減少したことによることが示唆された。

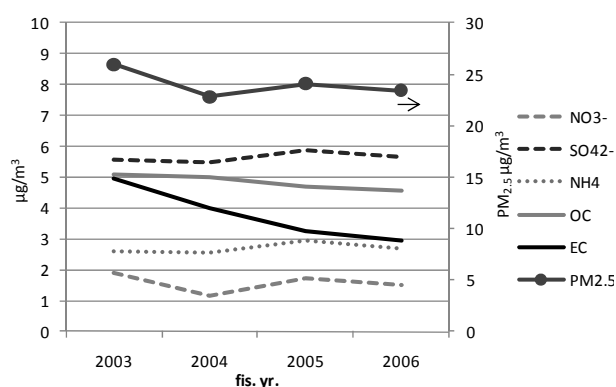


Fig.1 Interannual variation of PM_{2.5} concentration in Nagoya from 2003 to 2006.

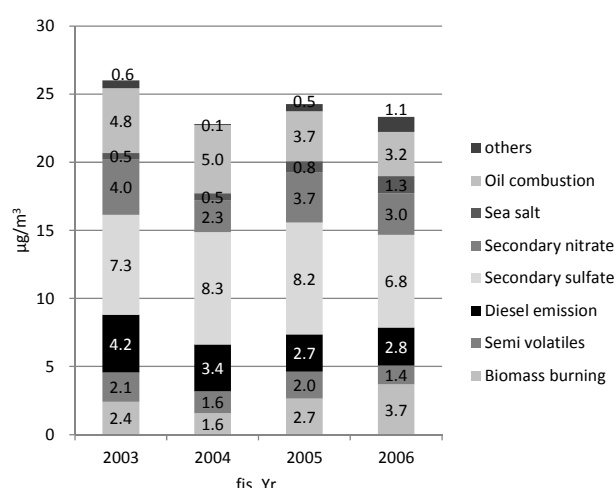


Fig.2 Average source contributions to measured PM_{2.5} mass concentration.

都市河川における臭素系難燃剤の汚染実態

長谷川瞳, 渡辺正敏

第 13 回日本水環境学会シンポジウム (京都市) 2010. 9

1. はじめに

ポリ臭素化ビフェニルエーテル(PBDEs)やヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)などの臭素系難燃剤は、電子・電気製品、建材および繊維製品等に使用されている。これらの臭素系難燃剤は、環境汚染物質として知られている有機ハロゲン系化合物が多く、残留性有機汚染物質(POPs)と類似の物理化学特性を有することから、近年、社会的関心を集めている。

これまで幅広く使用されてきた PBDEs が欧州で使用規制されるようになったことをきっかけに、HBCD はその代替品のひとつとして使用量が増加傾向にある。すぐれた性質を持つ一方で、環境中における残留性・生物蓄積性から人や生態に対するリスクが懸念されている。PBDEs は 2009 年のストックホルム条約において新たに POPs に追加され、HBCD は、POPs レビュー会議(POPRC)で審議中である。

これらの臭素系難燃剤は、環境中濃度の把握が求められているが、名古屋市内においては、その知見に乏しい。そこで、本研究では名古屋市内河川における PBDEs および HBCD の汚染状況を把握するため実態調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

1L の水試料にサロゲートとして α, β, γ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ を 50ng 添加した後、SDB-XD ディスクを用いて固相抽出し、アセトニトリル及びジクロロメタンで溶出した。溶出液は窒素吹きつけにより乾固させ、1 mL の 80%アセトニトリル水溶液で再溶解し、LC/MS/MS-ESI-negative mode により測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 には $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -HBCD を同濃度混合した標準溶液のクロマトグラムを示した。HBCD の研究報告例は、 α, β, γ の 3 種類の異性体分離をしているものがほとんどで、 $\alpha, \delta, \beta, \epsilon, \gamma$ の 5 種類について分離した報告例は少ない。特に UPLC ではなく、HPLC を使用して 5 異性体を分離することは困難であった。今回、LC 条件(移動相やカラムなど)を工夫したことにより、 α, β, γ に加えて、 δ, ϵ の異性体に関しても分離することが可能となった(Fig.1 参照、左から順に $\alpha, \delta, \beta, \epsilon, \gamma$)。Fig. 2 に、名古屋市内を流れる新川の HBCD の測定結果を示した(サンプリングは 2008 年及び 2010 年)。St.1 が河口部で、st.2 から st.6 まで順に上流部へ向かってサンプリングした。結果、すべての地点において HBCD は検出され、濃度分布から st.2, 3 周辺に発生源があると考えられる。

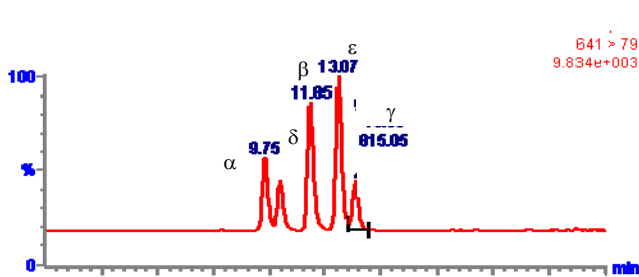


Fig.1 Chromatogram of HBCD standard solution

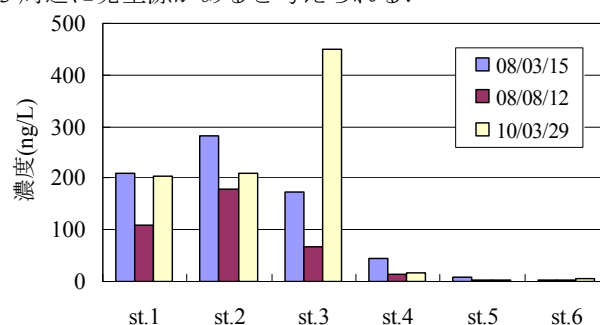


Fig.2 Concentration of HBCD in Shinkawa river

名古屋市内の新川以外の河川においても、多くの地点で PBDEs(n.d.~1.7 ng/L)および HBCD(n.d.~46 ng/L)が検出された。HBCD のうち、検出された異性体は α, β, γ のみで、その存在割合は一様に $\gamma > \alpha > \beta$ であった。発生源の調査も含めて、今後、環境中の実態を把握していく必要があると考えられる。

ポテンシャルオゾンを用いた Ox 濃度上昇傾向の評価（2）

山神真紀子， 板野泰之¹⁾， 武 直子²⁾， 福田照美³⁾， 大原利眞⁴⁾，
C 型共同研究グループ

1) 大阪市立環境科学研究所， 2) 新潟県保健環境科学研究所，
3) 熊本市環境総合研究所， 4) 独立行政法人 国立環境研究所

第 51 回大気環境学会年会（大阪府豊中市）2010.9

1. はじめに 日本における Ox 濃度は、近年上昇傾向にあることが「日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究」で明らかにされた¹⁾。しかしながら、O₃ は NO との反応で容易に分解されることから、観測された Ox 濃度の上昇が、NO 排出量減少による O₃ 消費の減少によるのか、あるいは実質的な増加によるのかを判断することは困難であった。本研究ではポテンシャルオゾン (PO: $[PO] = [O_3] + [NO_2] - 0.1 \times [NOx]$) を用いることで NO による分解の影響を補正し、全国の PO 濃度の経年変化を調べた。

2. 方法 C 型共同研究参加の 40 都道府県+政令市など 9 市の Ox, NO₂ および NOx 濃度の時間値を用いて、PO 濃度の月別平均値を算出した。調査期間は 1990 年度から 2007 年度とした。対象地点は各県市で広く地域の状況を把握できる 5 局をそれぞれ選定した。それらの PO 濃度の月別平均値を地域ブロックごとに回帰分析し、一次回帰直線の傾きを増加率 (ppbv/yr) としてまとめた。なお、政令市等は別途集計した。

3. 結果と考察 地域ブロック別 Ox, PO 濃度年平均値の増加率を図 1 に示す。PO の年平均値は、どのブロックでも増加傾向が認められた。PO の増加率は、東海近畿ブロックが 0.27ppbv/yr で最も大きく、次いで九州ブロックが 0.23 ppbv/yr であった。一方、関東甲信静ブロックの増加率は 0.07 ppbv/yr と小さかった。また、北海道東北ブロックおよび九州ブロックでは、Ox の増加率と PO の増加率がよく一致しており、この地域における Ox 濃度の上昇が、NO による消費の影響が少なく、実質的に増加していることが明らかになった。また、政令市等では、Ox の増加率と PO の増加率の違いが特に大きく、Ox 濃度の増加には、NO の酸化で消費される Ox が減少したことによる影響も大きいことが推定された。

次に、求めた月別平均値の増加率のうち、春季（5 月）と夏季（8 月）の結果を図 2 に示す。春季（5 月）は、全ての地域ブロックで PO 濃度の増加傾向が見られた。特に東海近畿ブロックから九州ブロックでは増加率は 0.37～0.48 ppbv/yr と大きかった。夏季（8 月）は、北海道東北ブロックから東海近畿ブロックでは 0.28～0.35ppbv/yr と大きく、中国四国ブロック、九州ブロックでは増加率が小さかった。

PO を用いた場合でも、Ox 濃度が全国的に上昇していることが確認された。また、季節や地域によって、PO の増加傾向に違いがみられ、Ox 増加の要因が地域や季節によって異なる可能性が示唆された。

文献 1) 大原利眞編：日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究，国立環境研究所研究報告，195（2007）

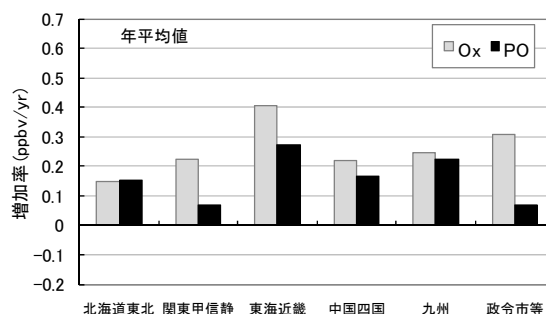


図 1 地域ブロック別 Ox, PO 濃度年平均値の増加率
(= 一次回帰の傾き)

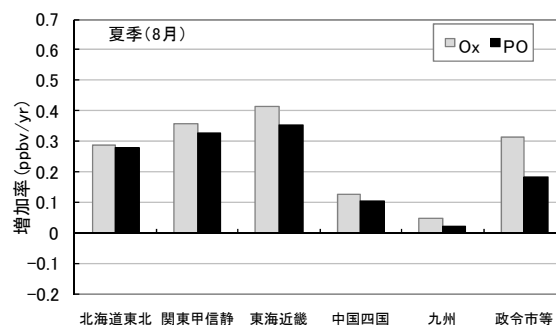
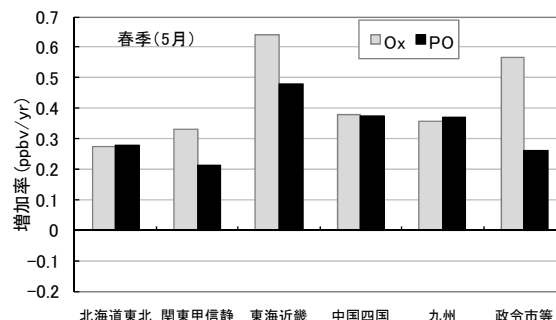


図 2 地域ブロック別 Ox, PO 濃度月別平均値の増加率

名古屋市における PM_{2.5} 実態調査(1)ーイオン成分濃度の季節変動ー

久恒邦裕, 池盛文数, 高木恭子, 山神真紀子

第 51 回 大気環境学会年会 (大阪府豊中市) 2010.9

1. 目的 微小粒子状物質(PM_{2.5})は,平成 21 年 9 月に環境基準が設定され,全国的にその関心が高まっている.名古屋市では 2003 年度より米国の標準測定法(Federal Reference Method, FRM)に準拠したフィルター採取を実施しており,2009 年度は市内 3 ヶ所を採取地点とし,測定・分析を行った.本発表では,主として重量濃度およびイオン成分濃度に関する結果等報告を行う.

2. 方法 採取時期は夏季(2009 年 8 月),秋季(同年 10 月),冬季(2010 年 1 月),春季(同年 3 月)で,市内 3 地点(元塩公園局,港陽局,南陽支所局)にて実施(113~115 日間).3 地点はいずれも名古屋市南部に位置し,港陽局(自排局)を中心とした東西に位置し,港陽局から東に約 4km 離れたところに元塩公園局(自排局)が,西に約 7km 離れた場所に南陽支所局(一般環境局)が位置する.重量濃度およびイオン分析用は PTFE フィルターを用い採取時間を 23.5 時間とした.フィルターの秤量は感度 10 μ g の天秤を用い,イオン成分の定量はイオンクロマトグラフ法によって行った.

3. 結果および考察 重量濃度の年間平均値は,元塩公園局,港陽局,南陽支所局でそれぞれ 21.6, 19.9, 18.6 μ g/m³で,いずれも環境基準である 15 μ g/m³を超過していた.また,1 日平均値の環境基準である 35 μ g/m³を超過していたのはそれぞれの地点で 11, 11, 9 日間あり,いずれの地点でも秋に超過する日が多かった.重量濃度の日ごとの変動パターンは 3 地点とも同様の挙動を示した(Fig.1)が,日によって地点間の濃度差が大きい場合も見られ,最大で約 20 μ g/m³の濃度差が観測された.夏季および秋季では,元塩公園局(自排局)が 3 地点で最高濃度となる傾向が見られたが,冬季には港陽局(自排局)が最高濃度となる場合も観測された.また,一般環境局の南陽支所局でも日によっては最高濃度を示す場合も観測された.つまり,PM_{2.5}は大気中に広く均一に分布しており,基本的には広範囲で同様の濃度で存在し,局所的な排出の影響は限定的である可能性が高い.

採取された PM_{2.5}の重量のうち,イオン成分の占める割合は年間平均値(3 地点)で 40.6%となり夏季・秋季に低く(38.0, 33.0%),冬季・春季に高い(48.2, 43.5%)傾向がみられた.これは,イオン成分のうち塩化物イオンや硝酸イオンなどが気温の高い時期にはガス化して粒子となっておらず,逆に気温の低い時期には粒子化していることが一因だと推察される.

イオン成分について重量で比較すると,硫酸イオンが全

イオン成分中 48.0%を占め,その他,アンモニウムイオン(23.6%),硝酸イオン(16.4%),塩化物イオン(4.1%),ナトリウムイオン(2.3%),カリウムイオン(1.7%)と続いた(カッコ内は 3 地点の年間平均値, Fig.2).重量濃度およびイオン成分について,各地点・各季節で相関をみたところ,重量濃度と硫酸イオン,およびアンモニウムイオンと硫酸イオンの間では全地点・全季節において相関係数 0.7 以上を示した(Fig.3).その他の組み合わせでは地点や季節によっては相関が低下したがこれは大規模な黄砂の飛来などを要因とする場合もあった.

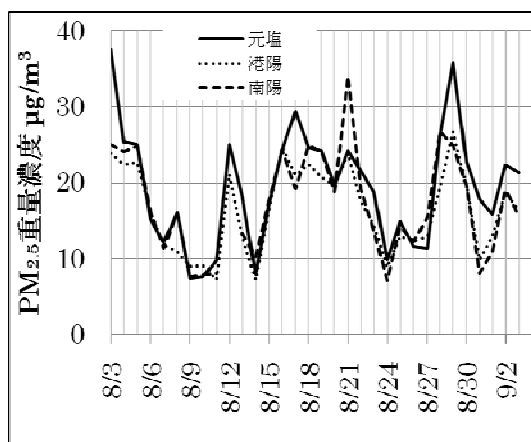


Fig.1 夏季の重量濃度日毎変動

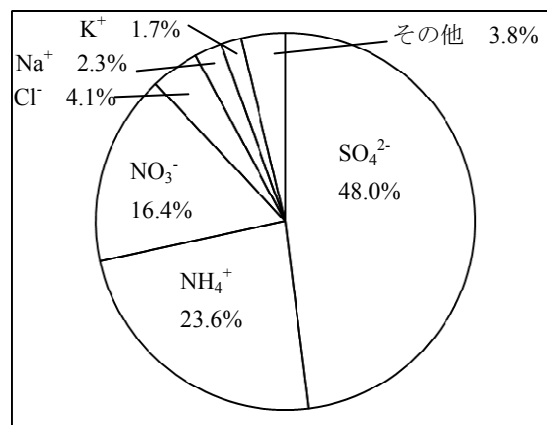


Fig.2 全イオン中に占める各成分の重量比

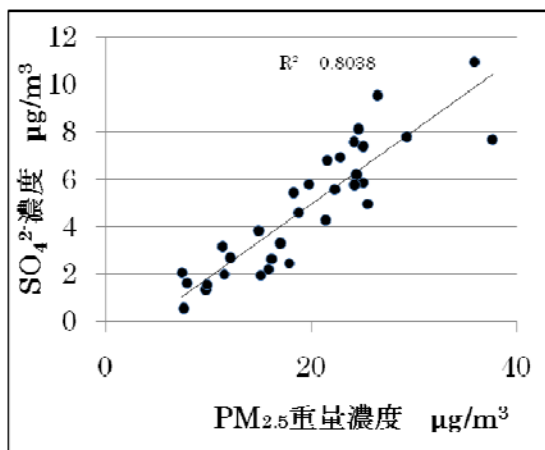


Fig.3. 重量濃度と SO₄²⁻濃度の相関
(元塩公園局・夏季)

名古屋市における PM_{2.5} 実態調査 (3)

－PMF 法による発生源寄与率の推定－

山神真紀子, 池盛文数, 高木恭子, 久恒邦裕

第 51 回大気環境学会年会 (大阪府豊中市) 2010.9

1. はじめに

2009 年度に名古屋市内の 1 地点で測定した PM_{2.5} の成分分析結果をもとに、PMF 法を用いて発生源寄与率を推定した。また、用いる成分データの違いにより、発生源寄与率の推計結果がどの様に異なるのか検討を行った。

2. 方法

対象地点は、名古屋市南部に位置している港陽局 (自排局) とした。PM_{2.5} の測定は、2009 年度に四季ごとに約 1 か月間行った。採取装置は FRM2000 (Thermo Electron 社製) を 3 台使い、1 台は重量濃度およびイオン成分測定用に PTFE フィルター (TK15-G3M) を使い、もう 1 台は炭素成分測定用に石英フィルター (2500QAT-UP) を用いて、23.5 時間採取した。また、1 台を金属成分測定用として採取時間を 47.5 時間または 71.5 時間にして PTFE フィルターに採取した。金属成分は、圧力容器法により分解し、ICP-AES を用いて測定した。PM_{2.5} 重量濃度、イオン成分濃度、炭素成分濃度の日平均値データ (n=111) を Data1 とし、PM_{2.5} 重量濃度、イオン成分濃度、炭素成分濃度を金属成分測定期間に平均化し、これに金属成分濃度を加えたデータ (n=50) を Data2 とした。PMF 法は EPA で公開している計算プログラム EPA-PMF3.0 を用いて解析を行った。

3. 結果

Data1、Data2 とともに Factor 数は 8 となった。Data1 では最も寄与率が高い発生源は、SO₄²⁻、NH₄⁺、pyOC (光学補正有機炭素)、EC (元素状炭素) が主成分の二次生成硫酸塩 (30.9%) であった。一方、Data 2 では二次生成硫酸塩の Factor は、SO₄²⁻、NH₄⁺、pyOC、EC が主成分の二次生成硫酸塩 1 (26.5%) と、これらの成分のほかに Pb や Zn が含まれる二次生成硫酸塩 2 (7.6%) の 2 つに分かれた。これら 2 つの二次生成硫酸塩の合計は 34.1% であった。Data1 で次に寄与率が高い発生源は、EC と OC が主成分であるディーゼル排出粒子の 22.3% であった。また、OC が主成分の二次生成有機粒子 (SOA) は 10.1% であった。これら 2 つの Factor は Data2 では分離されず、1 つの Factor として検出され、寄与率は 31.5% であった。土壌粒子の寄与率は Data1 では 10.8% となり、Data2 の 7.4% よりも高くなったが、海塩粒子の寄与率は Data1 と Data2 とともに 6.5% となった。また、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ が主成分である二次生成硝酸塩は Data1 と Data2 でほぼ等しい値となったが、主成分が両者で若干異なっていた。その他の発生源として成分から推定したものは、Data1 と Data2 で一致しなかった。これらの寄与率はすべて 10% 以下であった。

以上のことから、寄与率の大きい発生源は、金属データの有無やデータ数で寄与率は大きくは異ならないが、金属データが加わることで 2 つに分離したり、また 2 つの発生源が 1 つになったりと検出される発生源種が異なった。また、寄与率の小さい発生源は、推定される発生源が異なる結果となった。

Table PM_{2.5} 発生源寄与率の推定結果 (港陽局)

	Data1	Data2
	金属成分なし	金属成分あり
n	111	50
contribution(%)		
Secondary sulfate	30.9	
Secondary sulfate1		26.5
Secondary sulfate2		7.6
Secondary nitrate	11.8	11.6
Diesel	22.3	
SOA	10.1	
Diesel & SOA		31.5
Soil	10.8	7.4
Sea salt	6.5	6.5
Biomass burning	4.9	
Oil combustion		6.6
Chlorine-rich	1.6	
Incinerator		1.8
Others	1.3	0.5

大気粉塵の炭素成分の季節変動並びに

大陸からの長距離輸送の影響

池盛文数¹⁾, 秋山雅行²⁾, 嵐谷奎一³⁾, 稲葉洋平⁴⁾, 穀内修⁵⁾, 世良暢之⁶⁾, 出口雄也⁷⁾, 戸野倉賢一⁸⁾, 鳥羽陽⁹⁾, 長谷井友尋⁵⁾, 船坂邦弘¹⁰⁾, 渡辺徹志⁵⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学研究所, ²⁾ 道総研環境科学研究センター, ³⁾ 産業医科大学,

⁴⁾ 国立保健医療科学院, ⁵⁾ 京都薬科大学, ⁶⁾ 福岡県保健環境研究所,

⁷⁾ 長崎国際大学, ⁸⁾ 東京大学, ⁹⁾ 金沢大学, ¹⁰⁾ 大阪市立環境科学研究所

第 51 回大気環境学会年会 (大阪府豊中市) 2010.9

1. はじめに

近年, 黄砂を含め大気粉塵のヒト健康への影響について関心が高まっている. 本研究では我が国における大気粉塵の生物活性と成分の季節変動並びに大気に対する中国大陸からの長距離輸送の影響を明らかにするため全国 14 地点で大気粉塵を捕集し, 変異原性, 金属元素濃度, イオン濃度, 元素状炭素 (EC) 及び有機炭素 (OC) の測定を行った. 今回は 2008 年 8 月, 12 月, 2009 年 3 月, 4 月における連続した 4 日間の捕集サンプルについて, 元素状炭素 (EC) 及び有機炭素 (OC) を測定したので, その結果を報告する. また, 名古屋については, PM_{2.5} についても捕集を行ったので, 炭素成分について, 比較を行った.

2. 方法

大気粉塵はハイボリュームエアサンプラーにより, 23~24 時間, 流速約 1000L/min で石英繊維ろ紙に捕集した. PM_{2.5} は FRM2000 (R&P 社製) を用いて, 約 23.5 時間, 流速 16.7 L/min, で石英繊維ろ紙に捕集した. 炭素分析は熱分離・光学補正法 (Sunset 社製) により行い, IMPROVE プロトコルを用いて, 反射強度により補正した. 温度区分により, OC1 (~120°C), OC2 (120°C~250°C), OC3 (250°C~450°C), OC4 (450°C~550°C), EC に分離した. また反射強度により補正した炭素は補正炭素 (pyOC) とする.

3. 結果

3 月は 16 日の朝 10 時から 20 日の朝 10 時までの捕集を行った. なお, 16 日から 18 日にかけて全国的に大規模な黄砂の飛来が観測されている. 3 月の測定結果について, 大気粉塵と OC の濃度変動の類似性により, いくつかのグループに分類できた (図 1). 日本海側に面する湯梨浜と金沢は, 大気粉塵と OC の濃度変動が類似しており, 16 日に最高値を示し, その後減少していった. また, 大阪と京都は, 湯梨浜, 金沢と大気粉塵の濃度変動は類似しているが, OC 濃度は 17 日に最高値を示し, その後減少していった. 和光と東京は, 17 日に OC 濃度が最高値を示す点は, 大阪, 京都と類似しているが, 大気粉塵の変動が関西地方とは異なっていた. 続いて, 熱分離により得られた温度区分および, pyOC を見ると, 3 月のサンプルは, 九州の一部の地点を除く, すべての地点で補正炭素が最高値を示した. pyOC は, 熱分離の過程で OC が炭化するため, 光学補正により得られた値であるが, 今回の測定における炭化は, OC3 を測定する温度以上, すなわち 250°C 以上で起こっていることがわかった. また, 名古屋のサンプルについて, 大気粉塵と PM_{2.5} の炭素成分濃度について比較を行った. 250°C 以上で分離される OC を高沸点 OC とすると, 3 月 16 日, 17 日のサンプルについて, 高沸点 OC が粒径 2.5 μm 以上に半分以上存在することがわかった. 黄砂の飛来が観測されていること, 黄砂の粒径は PM_{2.5} より大きいと言われていることなどから, 高沸点 OC は黄砂に吸着しているもしくは, 黄砂とともに大陸から輸送されたことが示唆される. 当日は, 2008 年 8 月, 12 月, 2009 年 4 月の測定結果も合わせて発表する.

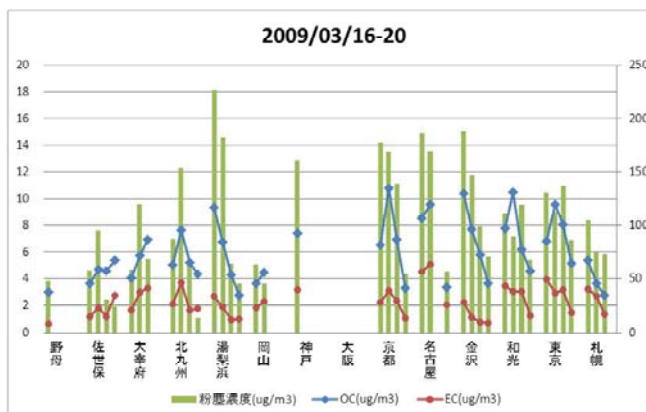


図 1 2009 年 3 月の大気粉塵, OC, EC の濃度

名古屋市における PM_{2.5} の全炭素中 ¹⁴C

池盛文数, 山神真紀子

第 51 回大気環境学会年会 (大阪府豊中市) 2010.9

1. はじめに

2009 年 9 月 9 日に環境省より微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する環境基準が告示された。2001 年度から環境省によって行われた微小粒子状物質曝露影響調査の報告で、国内での PM_{2.5} の濃度について結果が示されているが、都市部においては多くの地点で環境基準である年平均値 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるような状況である。名古屋市においては、近年 SPM 濃度は低下傾向にあるが、H15 年度～ H19 年度において平均値は 34～39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ という高濃度で推移している。そこで、H15 年度より、米国の標準測定法 (Federal Reference Method, FRM) によるフィルター採取を大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法暫定マニュアルに従い、市内 1 地点 (名古屋市南区) で継続的に行ってきた。今回は H15 年度に石英ろ紙上に採取した PM_{2.5} について放射性炭素 (¹⁴C) を測定し、化石燃料由来とバイオマス起源由来の比率を推定したので報告する。

2. 方法

PM_{2.5} は FRM2000 (R&P 社製) を用いて、約 23.5 時間、流速 16.7 L/min で石英繊維ろ紙に採取した。¹⁴C/¹²C 比は名古屋大学年代測定総合研究センターにおいて、タンデム加速器質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて測定した。¹⁴C/¹²C 比を精度よく測るためには、一測定につき、炭素量に換算して 1 mg 以上必要である。そこで、熱分離・光学補正法 (Sunset 社製) により、サンプルごとの炭素量を測定し、1 mg を超えるように数日分を採取順に合わせた。月毎になるようにサンプルを区切ったところ、合計 26 サンプルとなった。これらについて、¹⁴C/¹²C 比を測定し、全炭素 (TC) の pMC (% Modern Carbon), BC (Biomass-derived carbon), FC (fossil-fuel-derived carbon) を計算した¹⁾。

3. 結果

図 1 に PM_{2.5} 及び、有機炭素 (OC), 元素炭素 (EC) の変動を示す。比較的類似した変動が見られた。OC, EC の PM_{2.5} に対する含有率は、それぞれ 21.7%, 19.7% であり、PM_{2.5} を構成する主要な成分かつ、PM_{2.5} の濃度変動に大きな影響を与える着目すべき成分と考えられる。続いて、pMC と OC/EC 比の変動を図 2 に示す。OC/EC 比は OC に関する一次的な発生源からの影響とそれ以外の影響を推定する指標として用いられており、その値が大きいほうが、一次発生源以外からの影響が大きいと考えられる。pMC と OC/EC は類似した変動をしており、pMC の変動は一次発生源由来以外の OC の影響を受けていることが示唆された。続いて、BC と FC の TC に対する含有率を図 3 に示す。5 月、6 月において、BC が FC の比率よりも大きいことがわかった。平均では、BC が 34.7%, FC が 65.3% と化石燃料由来の寄与が大きいことがわかった。また、BC, FC に対して OC, EC との相関性を確認した (表 1)。BC は特に OC との相関が強く、FC は EC との相関が強かった。特に BC に対しては、主要な成分、発生源に関する知見が少なく、PM_{2.5} 削減対策のためにも、今後の研究が期待される。

謝辞: ¹⁴C の測定について、名古屋大学年代測定総合研究センター中村俊夫教授、名古屋大学大学院環境学研究科前期課程 2 年本庄浩司学士にご協力いただきました。ここに、謝意を表します。

- 1) Katsuyuki Takahashi et al. Water, Air and Soil Pollution, 185, 305-310 (2007).

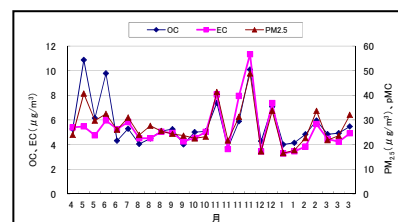


図 1 PM_{2.5}, OC, EC, pMC の変動

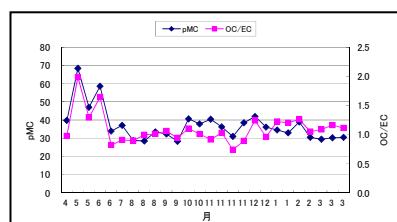


図 2 pMC 及び OC/EC 比の変動

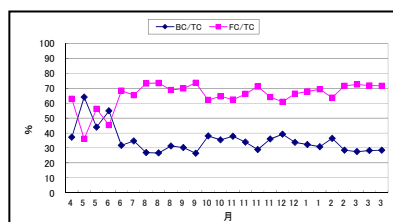


図 3 BC, FC の TC 中含有量

表 1 OC, EC, BC, FC の相関 (n=26)

	OC	EC	BC	FC
OC	1.00			
EC	0.69	1.00		
BC	0.97	0.58	1.00	
FC	0.57	0.97	0.42	1.00

名古屋市における PM_{2.5} 実態調査 (2) - 炭素成分の季節変動 -

池盛文数¹⁾, 久恒邦裕¹⁾, 高木恭子¹⁾, 三原利之²⁾, 山神真紀子¹⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学研究所, ²⁾ 岐阜県保健環境研究所

第 51 回大気環境学会年会 (大阪府豊中市) 2010.9

1. はじめに

名古屋市は 2003 年度より米国の標準測定法 (Federal Reference Method, FRM) によるフィルター採取を大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法暫定マニュアルに従い, 市内 1 地点 (名古屋市南区) で継続的に行ってきた. 2009 年度より, 市内の実態把握のため市内 3 地点で PM_{2.5} を採取し, 成分分析を行っている. 本発表では, 炭素成分の分析結果を中心に報告した.

2. 方法

炭素分析用に, 米国の標準測定法に準拠したサンプラーを用いて, 約 23.5 時間, 流速 16.7 L/min で石英繊維ろ紙に PM_{2.5} を採取した. 採取地点は, 元塩公園 (沿道), 港陽 (沿道), 南陽 (一般環境) の 3 地点である. 採取期間は, 2009 年 8 月 (夏季), 10 月 (秋季), 2010 年 1 月 (冬季), 3 月 (春季) の各約 28 日間である. 炭素成分は熱分離・光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer を用い, IMPROVE プロトコルにより有機炭素 (OC), 元素状炭素 (EC) を測定した. また水溶性有機炭素 (WSOC) は TOC 計を用いて測定した.

3. 結果

表 1 に 3 地点, 四季節の OC, EC, WSOC の平均濃度および, OC, EC の PM_{2.5} 中含有率を示す.

四季節すべてにおいて, OC, EC とともに元塩公園がもっとも高い平均濃度を示した. また OC について, 港陽, 南陽は四季節すべてにおいて, 同じような平均濃度を示した. EC について, 四季節すべてにおいて元塩公園 > 港陽 > 南陽という順に濃度が高かった. OC/EC 比では, EC とは逆に, 南陽 > 港陽 > 元塩の順に高かった. 元塩公園はディーゼル車の混入率が高い国道 23 号線に隣接しているため, 一次発生源由来の OC, EC が多く, またどの地点よりも濃度が高いと考えられる. OC/EC が低いという結果も, 一次発生源由来が多いことを特徴づけている. 港陽は道路沿道の採取地点のため, EC が南陽より高く, OC/EC が南陽より低いことが考えられる. 港陽, 南陽の OC 濃度が同等になっているのは, 南陽では二次発生源由来等からの OC 上乘せにより, OC 濃度が増加していることに起因すると考えられる. 続いて, OC, EC の PM_{2.5} 中含有率に着目する. 春を除く三季節では OC の PM_{2.5} 中含有率が類似している. 春において, 元塩公園で含有率が高い理由については, 今後, 他の成分 (イオン, 金属) や, 気象条件を考慮し検討していく必要があると考えられる. 季節別に見ると, 二次生成粒子が多いと考えられる夏は含有率が高くなかった. これは, 気温が高いため, 揮発する OC が多いことや, 二次生成により, ガス状物質にまで酸化, 分解されている可能性が考えられる. EC の PM_{2.5} 中含有率については, 元塩公園がすべての季節で高く, 依然として, ディーゼル車混入率の高い国道付近では, その影響が大きいことが示唆される.

2010 年 3 月 21 日に, 大規模な黄砂が日本に飛来したことが記憶に新しいが, PM_{2.5} に対する黄砂の影響を考察する. 特に高濃度の黄砂は, 明け方から, 正午までに通過したため, 20 日のサンプルに採取された. OC, WSOC は黄砂の飛来とともに濃度が上昇している. 同じく, SO₄²⁻ も高濃度になっており, 大陸からの輸送が示唆される. 黄砂は粒径が PM_{2.5} より大きいと言われているが, 大陸からの汚染物質の輸送により, PM_{2.5} 濃度に影響を与えることが示唆される. 特に二次生成物質は黄砂時に限らず, 輸送されると考えられ, 地域発生と大陸輸送の寄与の切り分けなど, 研究の進展が期待される.

表 1 季節ごとの OC, EC, WSOC 平均濃度中および OC, EC の PM_{2.5} 含有率
(左上: 夏季, 右上: 秋季, 左下: 冬季, 右下: 春季)

	OC	EC	WSOC	OC/PM _{2.5}	EC/PM _{2.5}
元塩	2.63	3.42	1.53	13.6	17.6
港陽	2.20	1.81	1.26	13.4	11.0
南陽	2.17	1.37	1.49	12.6	7.9
OC, EC, WSOC : (μg/m ³), OC/PM _{2.5} , EC/PM _{2.5} : (%)					
	OC	EC	WSOC	OC/PM _{2.5}	EC/PM _{2.5}
元塩	3.53	4.17	1.36	18.1	21.3
港陽	3.18	2.55	1.44	16.5	13.2
南陽	3.16	2.21	1.49	18.6	13.0
OC, EC, WSOC : (μg/m ³), OC/PM _{2.5} , EC/PM _{2.5} : (%)					

	OC	EC	WSOC	OC/PM _{2.5}	EC/PM _{2.5}
元塩	5.14	5.00	2.58	18.9	18.3
港陽	4.51	2.94	2.49	18.5	12.1
南陽	4.60	2.48	2.64	19.9	10.7
OC, EC, WSOC : (μg/m ³), OC/PM _{2.5} , EC/PM _{2.5} : (%)					
	OC	EC	WSOC	OC/PM _{2.5}	EC/PM _{2.5}
元塩	3.58	4.10	1.03	17.1	19.6
港陽	2.48	2.09	1.03	12.3	10.4
南陽	2.39	1.60	0.97	13.7	9.1
OC, EC, WSOC : (μg/m ³), OC/PM _{2.5} , EC/PM _{2.5} : (%)					

光化学オキシダントと浮遊粒子状物質濃度の経年変化について

の地域的特徴

大野隆史, 国立環境研究所・C型共同研究グループ

第51回大気環境学会年会(大阪府豊中市) 2010.9

1. はじめに C型共同研究参加50自治体が, 共通の集計解析プログラムを用いて, 2007年度までの常時監視時間値データの基本解析を行い, $O_x \cdot SPM$ 濃度の経年変化の特徴及び地域的特徴を考察した.

2. 解析方法 各自治体で地域代表性のある原則5局を選定し, $O_x \cdot SPM$ 濃度の増加/減少率(傾き)を求めた. また, 全国的に測定局の出揃った1990年以降の, 1990年代初頭5年間(1990~1994年度), 最近5年間(2003

~2007年度), 及び2007年度まで通年(1990~2007年度)の, 各々の期間の平均値を比較した.

3. 結果及び考察 O_x 濃度年平均値の増加率はほとんどの自治体で正の値を示し, 概ね1985年度以降一貫して増加傾向にある. 全自治体平均で1990~2007年度は+0.26 ppb/年, 2000~2007年度は+0.48 ppb/年の増加率となった.

2000年以降の O_x 濃度増加率は, 地域ブロック別では東海近畿が+0.74 ppb/年で最大となり, 九州で+0.66 ppb/年と大きくなったが, 関東甲信静では+0.34 ppb/年と, それらの地域の半分以下の増加率となった. 概ね大陸から離れるに従って増加率が小さくなっており, 特に近年において大陸からの移流の寄与が増大していることが示唆される.

SPM 濃度年平均値の増加率はほとんどの自治体で負の値を示し, 概ね1990年度以降一貫して減少傾向にある. 全自治体平均で1990~2007年度は $-0.66 \mu g/m^3$ /年, 2000~2007年度は $-0.67 \mu g/m^3$ /年の減少率で, 1990年度以降の減少率はほぼ一定であった. 1995年頃に開始されたディーゼル車に対する短期・長期規制をはじめとする自動車排ガス・粒子対策がようやく実効性を見せ始め, ディーゼル車の交通量減少等と相まって, SPM 濃度が大きく減少したものと考えられる.

1995~2007年度の減少率を地域ブロック別でみると, 関東甲信静の減少率が最大となり $-1.36 \mu g/m^3$ /年, 九州の減少率が最小となり $-0.03 \mu g/m^3$ /年であった. 関東甲信静の減少率が最大となったことには, 関東地域で行われたディーゼル車に対する乗入規制も寄与しているものと考えられる. 九州の減少率が最小となり2000年度以降は増加に転じており, 黄砂も含めた大陸からの移流の影響, 特に硫酸イオン等の二次生成粒子の移流の影響が示唆される.

表1 O_x 年平均値の経年変化

地域グループ	都道府県市	傾き (ppb／年)					平均値 (ppb)		
		全期間	1985-2007	1990-2007	1995-2007	2000-2007	1990-2007	1990-1994	2003-2007
北海道 東北 北陸	01北海道	0.09			0.06	0.05	25.9	25.0	26.5
	04宮城県	-0.03	-0.04	-0.09	-0.28	0.02	29.2	29.0	28.4
	05秋田県	0.20		0.14	-0.02	-0.11	35.5	33.6	36.1
	06山形県	0.31		0.31	-0.06	-0.33	30.4	27.3	31.2
	07福島県	0.16	0.12	0.04	-0.16	0.14	28.2	27.2	27.9
	15新潟県	0.36		0.36	0.37	0.78	26.7	24.4	29.4
	16富山県	0.17			0.17	0.25	32.8	31.9	33.9
	17石川県	0.12		0.12	0.11	0.35	31.5	30.9	32.9
	18福井県	0.18		0.16	0.12	0.17	25.9	24.6	26.7
	平均	0.17	0.04	0.15	0.04	0.15	29.6	28.2	30.3
関東 甲信 静	08茨城県	0.27	0.25	0.18	0.12	0.06	28.1	26.7	29.2
	09栃木県	0.07	0.12	0.28	0.21	0.45	23.8	21.8	25.5
	10群馬県	0.32	0.47	0.24	-0.09	0.26	26.9	24.6	27.9
	11埼玉県	0.00	0.15	0.27	0.42	0.36	20.3	19.1	22.3
	12千葉県	0.21	0.33	0.25	0.39	0.73	24.0	22.8	27.1
	13東京都	0.15	0.40	0.35	0.28	0.35	22.2	19.7	24.3
	14神奈川県	0.11	0.20	0.12	0.07	0.45	22.7	21.7	23.6
	141川崎市	0.19	0.40	0.40	0.28	0.77	19.9	16.9	22.7
	142横浜市	0.14	0.06	-0.12	-0.32	0.10	24.1	24.2	23.1
	19山梨県	0.11		0.11	0.22	0.49	24.7	24.3	25.9
	20長野県	0.19		0.19	-0.08	-0.22	25.8	23.8	26.3
	22静岡県	0.41	0.40	0.23	0.10	0.30	25.6	23.6	26.6
	平均	0.18	0.28	0.21	0.13	0.34	24.0	22.4	25.4
	東海 近畿	21岐阜県	0.40	0.39	0.55	0.51	0.61	20.9	17.2
23愛知県		0.20	0.18	0.24	0.34	0.81	25.0	24.0	27.1
231名古屋市		0.16	0.46	0.47	0.53	0.84	19.6	16.8	22.8
25滋賀県		0.18	0.19	0.33	0.71	0.89	25.9	25.2	29.5
26京都府		0.25	0.29	0.58	1.06	1.76	23.2	21.2	29.1
261京都市		0.23	0.28	0.30	0.40	0.50	25.9	24.3	28.0
27大阪府		0.25	0.37	0.40	0.53	0.43	25.7	23.7	28.4
271大阪市		0.20	0.42	0.34	0.31	0.51	23.1	20.9	25.0
28兵庫県		0.19	0.27	0.30	0.46	0.41	23.7	22.5	26.3
281神戸市		0.27	0.41	0.58	0.64	0.53	27.9	24.6	32.0
30和歌山県		0.10	0.25	0.49	0.47	0.90	26.1	22.9	29.9
平均		0.22	0.32	0.42	0.54	0.74	24.3	22.1	27.5
中国 四国	31鳥取県	0.10		0.10	0.17	0.23	30.2	30.0	30.9
	32島根県	0.33	0.31	-0.12	-0.25	0.11	36.3	37.0	35.3
	33岡山県	0.03	0.00	0.05	0.01	0.22	23.9	23.4	24.2
	34広島県	0.23	0.27	0.30	0.37	0.50	27.9	26.2	30.1
	35山口県	0.22	0.26	0.42	0.66	1.28	23.4	21.6	27.1
	36徳島県	0.33	0.41	0.43	0.16	0.48	32.6	29.0	34.7
	37香川県	0.28	0.28	0.32	0.40	0.72	23.2	21.7	25.7
	38愛媛県	0.19	0.19	0.14	0.06	0.04	24.4	23.2	24.7
	39高知県	0.32		0.32	0.01	0.39	25.5	22.3	26.7
	平均	0.23	0.24	0.22	0.18	0.44	27.5	26.0	28.8
九州	40福岡県	0.26	0.43	0.40	0.31	0.51	26.8	24.1	29.3
	401福岡市	0.53	0.33	0.33	0.41	0.54	25.7	23.7	28.0
	402北九州市	0.24	0.33	0.33	0.44	1.25	26.1	24.6	29.1
	41佐賀県	0.58		0.48	0.26	0.60	25.4	21.7	28.2
	42長崎県	0.31	0.31	0.36	0.34	0.57	29.7	27.7	31.8
	43熊本県	0.19		0.18	0.27	1.04	26.7	26.2	29.1
	431熊本市	0.19		0.19	0.32	1.25	20.3	19.7	22.1
	44大分県	-0.20		-0.20	-0.14	0.60	25.2	27.0	25.0
	45宮崎県	0.70	0.69	0.59	0.24	0.26	24.4	19.5	27.4
	46鹿児島県	0.14		0.14	0.42	0.78	27.8	28.1	29.8
	47沖縄県	-0.13				-0.18	26.0		25.0
	平均	0.25	0.42	0.28	0.29	0.66	25.8	24.2	27.7
全国 平均	0.21	0.29	0.26	0.24	0.48	26.0	24.4	27.8	

名古屋市域における在来鉄道騒音振動の変遷について

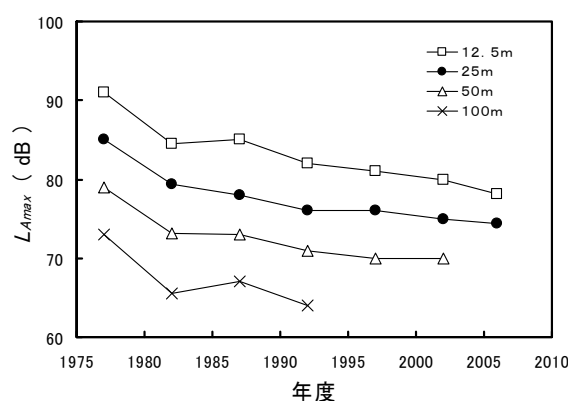
樋田昌良, 古田修一 (名古屋市環科研),
大宮正昭 (エヌエス環境), 久野和宏 (愛工大)
日本音響学会 2010 年秋季研究発表会 (大阪府吹田市) 2010. 9

名古屋市域における過去 30 年の在来鉄道騒音振動の推移とその背景, 等価騒音レベルに関する考察について報告した.

1. 在来鉄道騒音振動の推移

在来鉄道騒音振動の推移例として在来鉄道騒音ピークレベル (評価値 L_{Amax}) の経年変化を Fig.1(1)に, 振動のピークレベル (評価値 VL) の経年変化を Fig.1(2)に示す.

(1) 在来鉄道沿線における L_{Amax} の推移



(2) 在来鉄道沿線における VL の推移

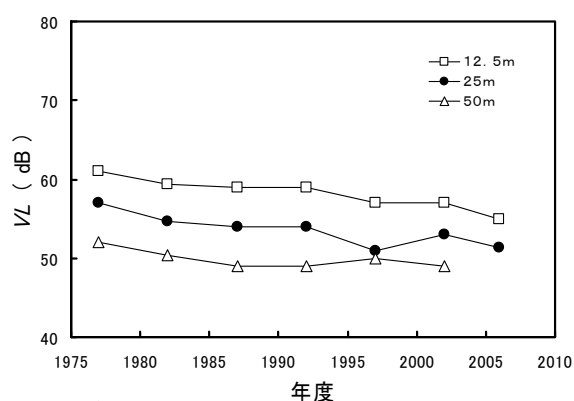


Fig.1 在来鉄道騒音振動の推移例

2. 在来鉄道等価騒音レベルの推移

在来鉄道等価騒音レベルの推移例として在来鉄道の軌道からの距離と L_{Amax} , L_{Aeq} について 1977, 1997, 2006 年の例を Fig.2 に示す.

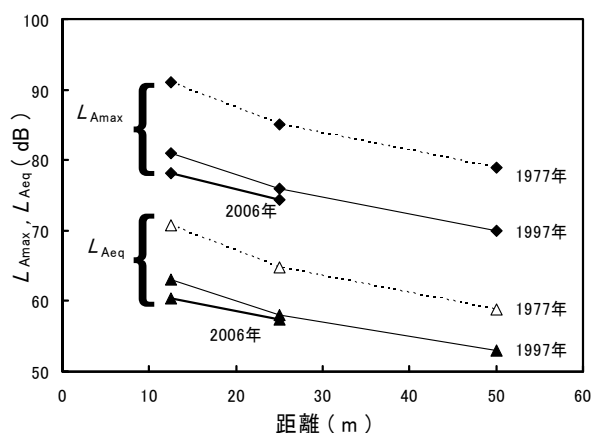


Fig.2 軌道からの距離と L_{Amax} , L_{Aeq}
(1977 年/1997 年/2006 年) 新幹線鉄道振動の推移例

高周波音を含む鉄道騒音の計測 — 最近の測定事例 —

廣江正明（(財)小林理研），鴨志田均（川崎市公害研），
樋田昌良（名古屋市環科研），緒方正剛（(独)交通安全環境研）
日本騒音制御工学会 2010 年秋季研究発表会（新潟市）2010.9

1. はじめに

10 kHz を超える高い周波数成分を含む音が環境騒音の計測や評価に及ぼす影響を調査研究すると共に，それらに関する諸問題の解決に向けた議論を行う場として，昨年 5 月に騒音制御工学会内に高周波音検討分科会が設置された．新幹線鉄道や在来鉄道の一部の曲線軌道の沿線で列車走行に伴って 10 kHz 超の高周波音が非常に高いレベルで発生し，使用する騒音計によっては測定値に数 dB 以上の差が生じる可能性が判明したことが，当分科会設立のひとつのきっかけであった．この高周波音は，転動音，車両機器音や空力音など 250 Hz～2k Hz を主要な帯域とする騒音源とは異なる全く新たな音源からの発生音と考えられる．高周波音の発生メカニズムは不明であるが，10k～20k Hz 帯域における騒音計の応答特性は製造年代によって異なることや，最新の JIS C 1509-15)でも許容差が広く規定されているため，使用する機器によって測定値に差が生じる可能性がある．本稿では，昨年 5 月以降に測定した最近の新幹線鉄道騒音の測定事例を紹介することで，高周波音を含む鉄道騒音の計測に係る問題が今も潜在していることを再認識する契機にしたい．

2. 名古屋市近郊における新幹線鉄道騒音に関する調査

Fig.1 に名古屋市内で昨年 10 月に実施計測した 23 列車（番号 1～24，7 は欠測）の走行騒音と高周波音のレベル波形を示す．Fig.1 中の黒線は騒音レベル，灰線は 10 kHz～20 kHz で合成した A 特性音圧レベルである．これらの図表より，走行騒音に対する高周波音の寄与度は列車によって異なるが，新幹線列車の走行に伴って 10 kHz 超の高周波音が高い頻度で発生していることが分かる．

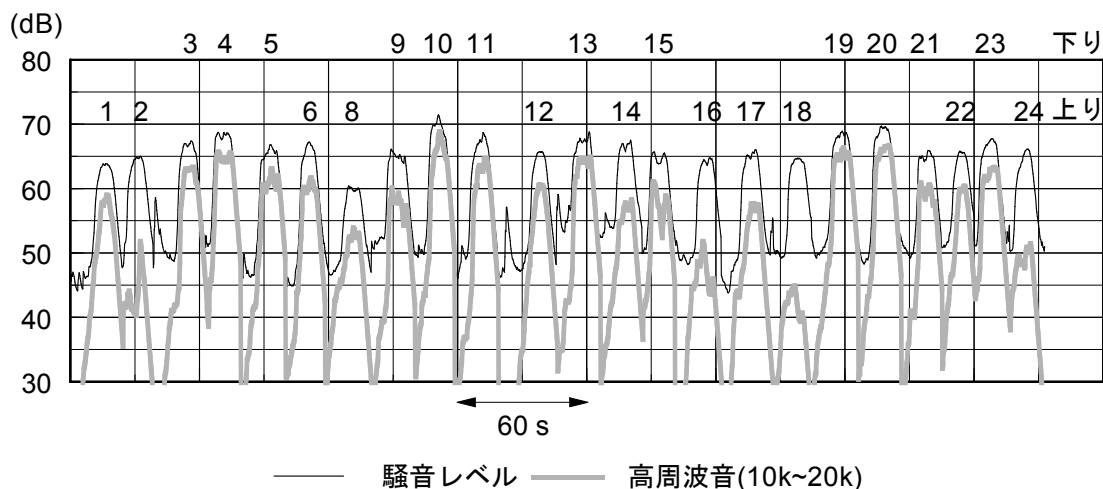


Fig.1 名古屋市内の定期監視点で測定した新幹線騒音とその高周波音のレベル変動波形
— 調査箇所：名古屋市熱田区河田町，下り線側，距離 25 m 地点 —

名古屋市河川底生生物調査について

榊原 靖, 西 史江, 岡村 祐里子

第 13 回自然系調査研究機関連絡会議 調査研究・事例発表会（名古屋）2010.10

1. はじめに

名古屋市では、市内河川等生物調査という名称で市内河川・ため池に生息する生物（底生動物・魚類・付着珪藻・プランクトン等）の調査を行ってきた。この調査は、水質汚濁指標として市内水域に生息する生物の実態を把握するという観点から取り組まれており、1981 年から 99 年までは隔年に、99 年以降は 4 年毎に行われた。調査地点は 25 箇所、庄内川水系 11（庄内川 5、新川 2、矢田川 2、香流川 1、長戸川 1）、堀川水系 3（堀川 2、新堀川 1）、天白川水系 5（天白川 3、植田川 1、扇川 1）、山崎川 2、福田川 1、戸田川 1、中川運河 1、荒子川 1 である。水質汚濁との関連をみるという調査目的から水質環境基準点を優先的に選択した。そのため、河口付近や、構造的に多種の生物の生息に適さない場所など、生物相の調査場所としては適当でない地点も多い。本報ではこれまでに行われた市内河川等生物調査のうち、河川の底生生物の調査概要について報告する。

2. 結果及び考察

調査の結果、これまでに約 230 分類群の底生動物を確認した。門レベルで構成をみると、腔腸動物、扁形動物、軟体動物、環形動物、節足動物と多岐にわたったが、昆虫類（約 145 分類群）を含む節足動物が 8 割以上を占めていた。河川別の出現種数は、庄内川が他を圧して多かった。流路が長いこと、調査地点数が多く多様な環境を含むことがその要因であろう。庄内川、天白川、山崎川で近年の傾向をみるといずれの川でも昆虫類の種数が増加している。変化の様子を目レベルで比べると河川によって異なっていた。庄内川ではトンボ目、トビケラ目が増えてカゲロウ目が減った。天白川ではトビケラ目、甲虫目が増え、山崎川では双翅目が増えていた。

生物の種名は、新たな知見やより詳細な検討の結果、変更されることがある。その例としてはごく身近な生物であり、本調査結果にも現れるケフサイソガニやゴカイが挙げられ、従来一種とされていたものが新知見により 2 種あるいは 3 種に分割された。遑って検証するためにも、いかなる普通種であろうと標本の作製と保管が重要である。

また今回の結果から、市内河川への外来種の新規参入が相次いでいることも判明した。比較的最近になって侵入が確認されたものに、イガイダマシ、ミナトオウギガニなどが挙げられる。大都市を流れる河川という性格上、侵入の機会も多く、外来種が多く生息するという傾向が強いと考えられる。

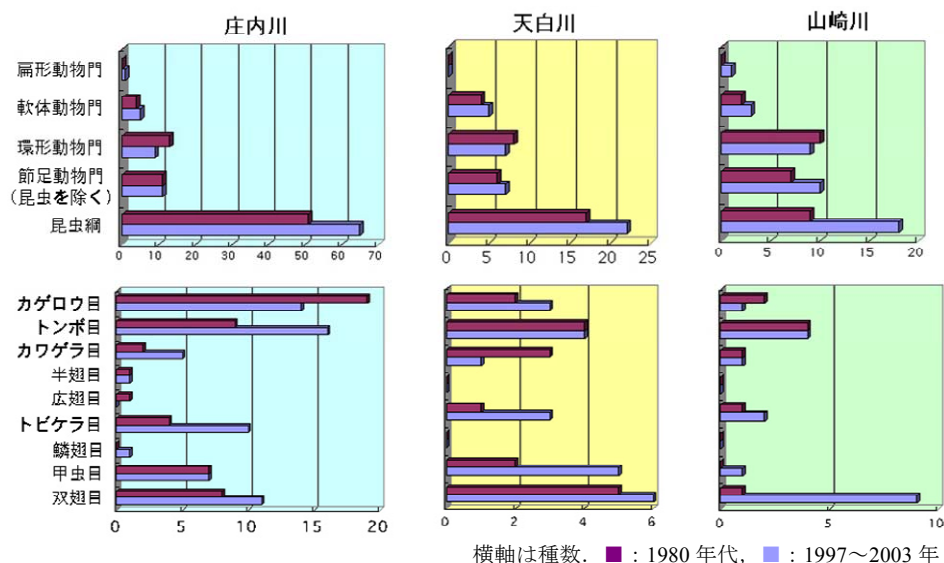


Fig. 庄内川、山崎川、天白川の底生動物(上段)と その内の昆虫の内訳(下段)

大気中 VOC 成分の一時間値測定

池盛文数, 大野隆史, 大場和生

第 37 回環境保全・公害防止研究発表会（さいたま市）2010.11

1. はじめに

大気環境に関する大きな問題として、光化学オキシダント、PM_{2.5}などが挙げられるが、揮発性有機化合物（以下、VOC）は、それらの前駆体として濃度上昇に寄与していると考えられており、関心が高まっている。

地方自治体においては、有害大気汚染物質モニタリング調査により規制物質の監視を行っている。名古屋市においても、月 1 回、約 24 時間サンプリングし、VOC の測定を行っている。しかし、VOC の中には反応性が高い物質も存在し、光化学オキシダントや PM_{2.5} との関連性から、規制外成分の測定や、より時間分解能が高い測定が望まれる。常時監視局の SPM, Ox 等の時間値データや、今後導入が見込まれる PM_{2.5} 自動測定器から得られる時間値データと、VOC 成分の時間値データとの比較、解析を行うことにより、より効率的に光化学オキシダントおよび PM_{2.5} 削減に寄与する VOC 対策を行うための基礎資料となると考えられるが、VOC 分析は時間的、金銭的なコストが小さくなく、キャニスターによる採取は手動が基本であるため、時間値データの報告は少ない。¹⁾

本研究では、市販の大気濃縮器に外気を直接導入することにより、キャニスターを用いず、研究所外気の VOC を測定する検討を行ったので報告する。

2. 方法

有害大気汚染物質モニタリング調査で用いられている全自動キャニスター濃縮導入システム（ACS-2100 : GLサイエンス社製）に GC/MS（Agilent 7890GC/5975MSD : Agilent Technologies Inc.）を接続した。直接導入をするため、実験室の壁に穴を開け、内部が不活性処理されたシリコステールチューブを外に出し、反対末端を大気濃縮器に接続した。シリコステールチューブの先には、雨よけとしてステンレスのロートを吊り下げ、パッシブキャニスターサンプラーに接続されているものと同様のフィルターを接続した。また、シリコステールチューブの内部に外気が滞留してしまうを防ぐため、ポンプで外気を流し、フローコントローラーで流量を調節し、外気を大気濃縮器に直接導入した。測定成分は光化学スモッグ先駆物質（PAMS）に加え、有機塩素系物質、フロン系物質、含酸素物質など、約 100 物質を同時分析する検討を行った。

3. 結果

ポンプによる吸引は約 100 ml/min に調節し、大気濃縮器からの吸引は 20 ml/min としたところ、濃縮時に外気を大気濃縮器に直接導入することに成功した。

これにより、大気濃縮器-GC/MSD が設置してある場所の直近という場所の制限はあるが、キャニスターを用いず、大気中 VOC を連続で分析することが可能になった。キャニスターを使用しないことにより、内部の洗浄による高純度ガスの使用を抑え、またキャニスターブランクチェックの手間、液体窒素の使用を抑えることが可能になった。

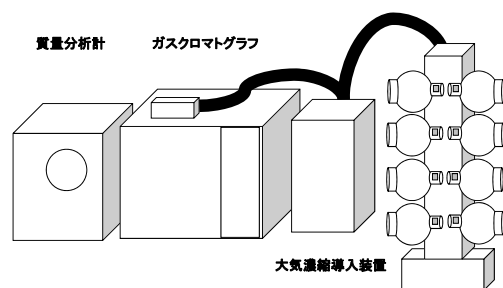


図1 大気濃縮システム（従来型）

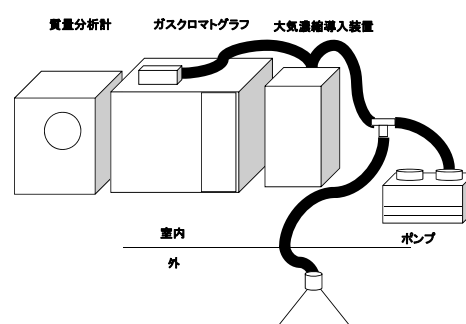


図2 大気濃縮システム（直接導入型）

1) 名取雄太他, 第 49 回大気環境学会年会講演要旨集, 373 (2008)
土屋敦裕他, 第 51 回大気環境学会年会講演要旨集, 332 (2010)

買い物時の移動手段から出る二酸化炭素量の評価

久恒邦裕，中島寛則

平成 22 年度 愛知県公衆衛生研究会（愛知県東浦町）2011.1

1. 目的

温室効果ガスの一つとされる二酸化炭素（以下、CO₂）の削減は、地球規模での課題となっており、個人レベルから国家レベルまで多くの取り組みがなされている。名古屋市の CO₂ 排出源を調べると、家庭部門の排出が全体の約 2 割を占めており¹⁾、そこでの CO₂ 削減の余地はまだ存在すると考える。今回、家庭部門からの CO₂ 排出量のうち、特に日常の買い物行動時の移動手段から出るものについて現状を把握し、その結果からどのような買い物行動の変革がより有効な CO₂ 削減へとつながるかを考察した。

2. 方法

買い物時の移動手段の把握は、大規模小売店の来店客に対して実施されたアンケート結果を用いた。なお、本アンケートは、JST 研究開発プログラム「名古屋発！低炭素型買い物・販売・生産システムの実現」の一環として実施されたものである。また、CO₂ 排出量の計算は、各移動手段に対して CO₂ 排出原単位(g/km・人)²⁾を乗じて算出した。

3. 結果および考察

アンケート対象者の来店時の交通手段をまとめた結果は Fig.1 に示す通りで、約 7 割が自動車を利用しており、その次に徒歩、自転車と続いた。また、それぞれの交通手段別での移動時間は、徒歩利用者の 9 割以上が 20 分間以下、公共交通機関利用者では 6 割以上が 20 分間以上を移動時間とした。自動車・自転車・バイク利用者の多くは 10~20 分間で移動していた。そこで、これらの情報を元に CO₂ 排出量を見積もった。仮に、買い物客が 1000 人であったとすると、移動時（片道）に排出される総 CO₂ 量は 695.3kg で、その大部分(98.2%)が自動車からの排出だった。そのため、買い物行動のうち移動からの CO₂ 排出量を減らすためには、自動車移動に係わる項目（排出量原単位、時間、人数等）を大きく変革させる必要がある。そこで考えられる CO₂ 排出量低減のためのシナリオとして、自動車の燃費向上や、エコポイントの導入による交通手段の変更（自動車から公共交通機関・自転車など）を検討した。燃費の向上（13.6→19.0km/L）¹⁾や、交通手段を変更する可能性のある買い物客（27.6%：アンケート結果から算出）の値から試算すると、最大で 50%近い削減効果が見込まれ(Table 1)，そのような行動変革につながる対策が効果的だと判断した。

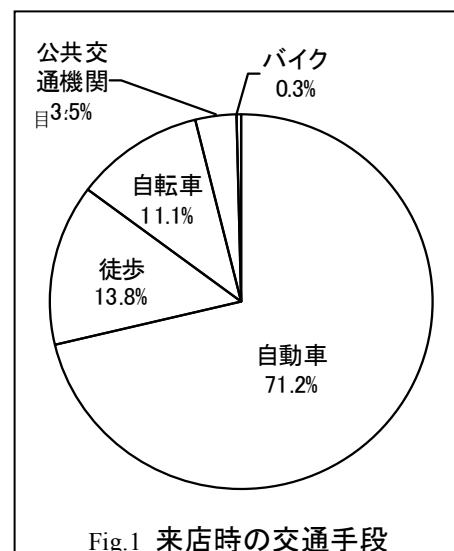


Table 1 各シナリオによる CO₂ 排出量削減割合の比較

シナリオ	自動車の燃費(km/L)	
	13.6（現行）	19.0
	CO2 削減率	
各交通手段の利用者比率に変化なし	0%(現行)	28.8%
自動車利用者のうち 27.6%が公共交通機関利用に変更	22.7%	43.6%
自動車利用者のうち 27.6%が自転車利用に変更	27.1%	48.0%

4. 結論

名古屋市内の小売店を対象とした今回の調査では、買い物の移動時における車の利用率が高いことや、移動行動全体から排出される CO₂ のうちのほとんどが自動車によるものであることが明らかとなった。また、自動車の燃費向上や利用率低減が CO₂ 排出量低減に大きく影響することも明示した。このような現状や効果の可能性をふまえ、より環境に優しい生活の定着が促されるよう探っていく。

【文献】1) 名古屋市環境局，低炭素都市 2050 なごや戦略

2) 国土交通省，国土交通白書 2008

名古屋市における青果物消費に伴う温室効果ガス排出量の評価

中島寛則

第 25 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会（名古屋市）2011.1

1. はじめに

野菜や果実といった青果物のライフサイクルに伴う温室効果ガスの排出を減少させるため、地産地消、旬産旬消といった買物行動が推奨されているものの、実際の GHG 排出量の算出は、生産、輸送等各段階で原単位の算出が困難であり、精度を高める必要性が指摘されている。そこで本研究では、名古屋市内の家計部門が購入する主な青果物について、名古屋市中心卸売市場の入荷量から、青果物が生産され、中央市場へ運搬される段階における、GHG 排出量を算出したので、その結果について報告を行った。

2. 青果物の GHG 排出量算出方法

野菜 14 品目、果物 10 品目の合計 24 品目の青果物について、名古屋市中心卸売市場年報より、平成 19~21 年の月別および年間入荷量を算出し、青果物別の GHG 排出係数を乗じて、生産段階および輸送段階における各青果物別の月別および年間 GHG 排出量の合計及び 1kg 当たりの GHG 排出量を求めた。このうちいちご、なす、トマト等 7 品目については加温栽培を、15 品目については冷凍輸送を行っているとは仮定した。

3. 結果及び考察

図 1 に、対象とした青果物別に入荷量及び、生産・輸送段階における GHG 排出量を示す。

入荷量は野菜では玉ねぎ、キャベツ、白菜の順に多く合計で約 31 万 t、果実では露地みかん、りんご、メロンの順に多く合計で約 10 万 t となった。

生産段階の GHG 排出量は、野菜が約 12 万 tCO₂eq、果実が約 9 万 tCO₂eq であり、合計で約 21 万 tCO₂eq であった。GHG 排出量の多い品目は入荷量と異なり、いちご、きゅうり、ハウスみかんの順となった。これらはいずれも加温栽培を行っている品目であり、加温栽培での光熱動力の使用による GHG 排出の影響が大きく出ていることが示された。また露地栽培の品目では、入荷量と同様に玉ねぎ、キャベツの順に GHG 排出量が大きくなった。

輸送段階の GHG 排出量は生産段階に比べて小さく、野菜が約 2 万 tCO₂eq、果実が約 0.7 万 tCO₂eq であった。

ばれいしょや玉ねぎなど遠方から輸送される割合が大きな品目で、GHG 排出量が入荷量と比べて大きくなった。

以上の結果より、青果物の生産・輸送における GHG 排出量の削減を目指すためには、地産地消を進め、近県産の青果物を多く利用するとともに、加温栽培における光熱動力の使用において、化石燃料から再生可能エネルギーへの変換や、旬産旬消の推進が重要であると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 社会技術研究開発センター「地域に根ざした脱温暖化・環境共生社会研究開発領域」（領域総括 堀尾正毅）に採択された、「名古屋発！低炭素型買い物・販売・生産システムの実現」の一環として実施しました。同プロジェクトのプロジェクトリーダーである日本福祉大学の千頭聡教授をはじめ、関係各位には、記して謝意を表します。

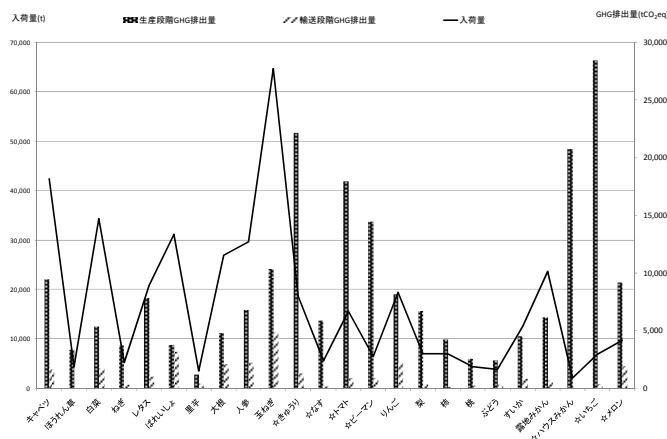


図 1 青果物別に入荷量及び GHG 排出量

都市におけるエネルギー使用量分布の推定

大場和生

第 25 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会（名古屋市）2011.1

1. はじめに

都市における温暖化は、ヒートアイランド現象の寄与が大きく、都市環境の住みにくさを助長させるものとして、その対策を含め各地で研究が行われている。

ヒートアイランド形成の要因としては、エネルギー消費に伴う排熱量の増加、建物等の増加による冷却効果の減少・蓄熱の増加などが挙げられる。これらを定量的に把握するため、土地利用、建物用途別床面積、エネルギー消費量などのデータを用いて、メッシュ別排熱量マップが作成されている^{1,2)}。しかし、土地利用は国土数値情報がインターネットから容易に入手できるが、建物用途別床面積は自治体により整備状況が異なる上、GIS 化されたデータのメッシュ集計は手間が掛かる作業となる。さらに、電力、ガスなどのデータは、営業地域と行政区域の不一致、電力自由化による統計の不連続などの問題があり、メッシュ別排熱量マップ作成は容易ではない。

ところで、気象庁ではヒートアイランドに関する研究を進めており、2009 年に東海地域に関するシミュレーションを報告した³⁾。この中で、人口、土地利用などの容易に入手できるデータを用いた、排熱量推定法が提案されている^{3,4)}。今回、この方法について報告する。

2. 方法

地域メッシュデータ(総務省統計局, <http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/toukeiChiri.do?method=init>)の人口数(2000 年版)と従業者数(2001 年版)及び国土数値情報(国土交通省国土計画局, <http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/index.html>)の土地利用 11 種別(1997 年版)を説明変数、関東域の人工排熱データを目的変数として重回帰解析(ステップワイズ法)を行い⁴⁾、その結果、次式を得た。

$$\text{人工排熱量(W/m}^2\text{)} = a \times \text{人口(人/km}^2\text{)} + b \times \text{従業者数(人/km}^2\text{)} + c \times \text{交通用地割合} + d$$

3. 結果

上式から 8 月の 15 時における排熱分布を求めると、図 1 のようになる。人工排熱量の多い地区は、名古屋駅前から栄の名古屋中心地に対応しており、最高 147W/m² となった。

一方、これをエネルギー消費量などから推計した結果⁵⁾と比較すると、市南部などの大規模エネルギー消費施設が表わされていない。

この方法は、広域的な排熱量分布推計に役立つものである。しかし、狭い地域については、別にエネルギー使用量データなどを加えた推計も必要と考えられる。

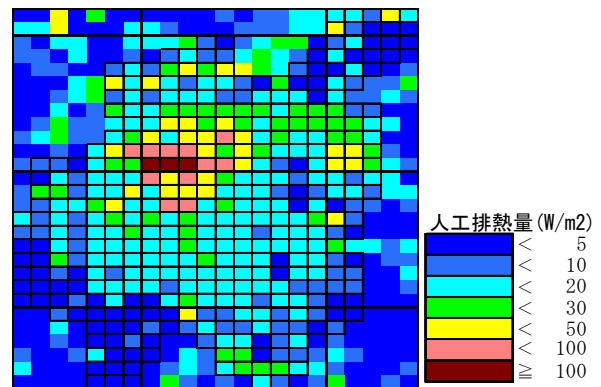


図 1 人工排熱のメッシュ分布 (8 月 15 時)

- 1) 資源環境技術総合研究所：「大都市における夏季高温化対策技術の評価手法の開発」(1997)
- 2) 西村伸也，鍋島美奈子，西岡真稔，谷口一郎，榊元慶子，野邑奉弘：日本ヒートアイランド学会設立記念特集号，57-62(2006)
- 3) 気象庁，「ヒートアイランド監視報告（平成 20 年－東海地方）」(2009)
- 4) 萱場亙起，大野浩史，酒井喜敏：日本気象学会 2009 年度春季大会 A103(2009)
- 5) 名古屋市環境保全局：「ヒートアイランドに関する基礎的調査のまとめ」(1996)

in vitro バイオアッセイによる庄内川水系の水質評価

山守英朋, 白石不二雄¹⁾, 中島大介¹⁾

*1) 国立環境研究所

第25回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会（名古屋市）2011.1

1. はじめに

本報告では、国立環境研究所と共同研究として行った *in vitro* バイオアッセイ法を紹介するとともに、その水質評価手法の有効性について庄内川水系のデータを用い報告する。

2. 方法

1) 試料水および前処理

本調査は2008年および2009年の秋季に、庄内川4地点、矢田川4地点(2008年は2地点)で実施した。(以下、河口より上流に向かって、それぞれS1～S4, Y1～Y4地点とする。)採水後、以下の前処理を行い、バイオアッセイ試験に供した。試料水1Lに酢酸-水-メタノール(1:9:90, v/v)10mLを添加し、ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過してSS分を除去した。得られたろ液を予めメタノールでコンディショニングしたC18FFディスク(3M製)に通し、メタノールで溶出した。これを窒素ガスで乾固させて固相抽出試料とした。その後、フロリジルカラムにより分画を行った。分画試料は窒素ガスで乾固後、100μLのDMSOに溶解して、バイオアッセイに供した。

2) バイオアッセイ法および化学分析

水質評価に用いた *in vitro* バイオアッセイは、ヒト・エストロゲン受容体α酵母アッセイ(hER Y.A.), メダカ・エストロゲン受容体α酵母アッセイ(medER Y.A.), レチノイン酸受容体γ酵母アッセイ(RAR Y.A.), アリルハイドロカーボン受容体酵母アッセイ(AhR Y.A.), 発光 *umu* 試験(±S9mix), 及び発光細菌毒性試験(P.B.Test)の7種類である。化学分析として、TOC, 全窒素(TN), 全リン(TP)を測定した。

3. 結果と考察

1) 庄内川水系の結果と他の都道府県河川結果との比較

本研究は、国環研、13の地方自治体および大学との共同研究として行った。そこで、日本各地の河川での水質データの平均値(全110地点)と庄内川水系の水質データとを比較し、その大きさを評価した。化学分析結果では、全地点の平均値に比べ、庄内川水系での平均値は、3項目とも、1.4倍程度の値となり、有機物や窒素・リン汚濁が認められ、他の河川と比較すると、やや汚濁されている河川であった。バイオアッセイ結果では、全地点の平均値に対し、庄内川水系での平均値は、全ての項目で大きく、1.5倍～4.5倍の値となった。medER, RAR, AhRの受容体結合活性と遺伝毒性が特に高いことから、他の河川に比べ、より生活排水や工場排水の影響が出ていると考えられた。

2) 発生源の推定

2008年度の結果より、Y2地点において、他の地点より、明らかに高い値を示した項目(medER, RAR, *umu*(±S9))が多く認められた(図1)。Y2地点は、今回調査した矢田川の上流地点であったため、更に上流部から何らかの化学物質の影響を受けていることが考えられた。そのため、2009年度では、更に上流部のY3, Y4地点でも調査を実施した。個別項目ごとに見ると、RARは、Y2地点で最大値を示し、hER, AhR, *umu*(+S9), P.B.testはY3地点で最大、medER, *umu*(-S9)はY4地点で最大となっている(図2)。Y2～Y4の上流部には、それぞれ、工場事業所や下水処理施設、ゴミ焼却施設、産業廃棄物処理施設などがあり、おそらくこれらの排水のプロファイルにより、バイオアッセイ活性の現れ方が異なっているため、このような結果となっていると思われる。

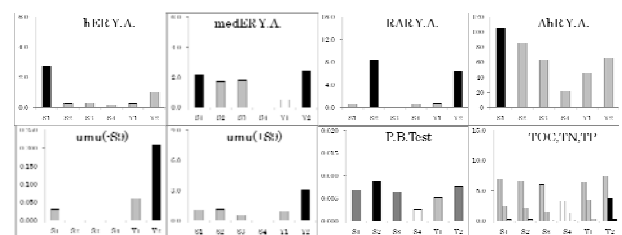


図1 2008年度S1～Y2地点での水質測定結果

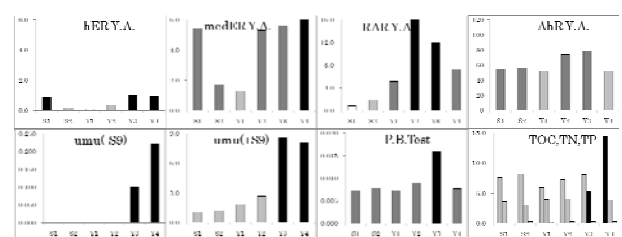


図2 2009年度S1～Y4地点での水質測定結果

名古屋市内水環境中の臭素系難燃剤について

長谷川 瞳, 渡辺 正敏

第 25 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会（名古屋市）2011.1

1. はじめに

我々の身の回りには、数万とも言われる様々な化学物質を含む製品があふれており、日常生活を送る上でそれらの化学物質の利便性を享受している。近年、これらの身の回りの化学物質による、水環境汚染や生態リスクの懸念が高まっている。なかでも、医薬品・パーソナルケア用品関連化学物質 (PPCPs)、有機フッ素化合物(PFCs)、臭素系難燃剤(BFRs)は、環境中に多量に排出されているだけでなく、一部がストックホルム条約登録物質に指定されており、生物濃縮や毒性影響が懸念されている。

本研究では、この中の臭素系難燃剤(BFRs)に注目した。火災から生命や財産を守るため難燃剤の利用は拡大しており、BFRs の世界需要量は 1990 年の 14.5 万トンから 2001 年には 2 倍強の 31 万トンへと増加している。ポリ臭素化ビフェニルエーテル(PBDEs)、ヘキサブROMシクロデカン(HBCDs)は現在使用されている主要な臭素系難燃剤であり、その使用特性から、環境中に漏出する可能性が高い物質である。今回の発表では、HBCDs について、物質の特性や使用量、また、名古屋市内の河川水・海水、名古屋港の底質における濃度分布を報告する。

2. 実験方法

サロゲートとして α,β,γ -HBCD - $^{13}\text{C}_{12}$ を 50ng 添加した後、水試料は、SDB-XD ディスクを用いて固相抽出し、アセトニトリル及びジクロロメタンで溶出した。底質試料は、アセトン・ヘキサンを使用し、ソックスサームで抽出した後、硫酸処理、フロリジルカラムにて精製・分画した。前処理した溶液はロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素吹きつけにより乾固直前まで濃縮し、アセトニトリルに転溶して試験液とした。試験液は高速液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 (LC/MS/MS) -ESI-negative モードにて同定・定量を行った。

3. 結果および考察

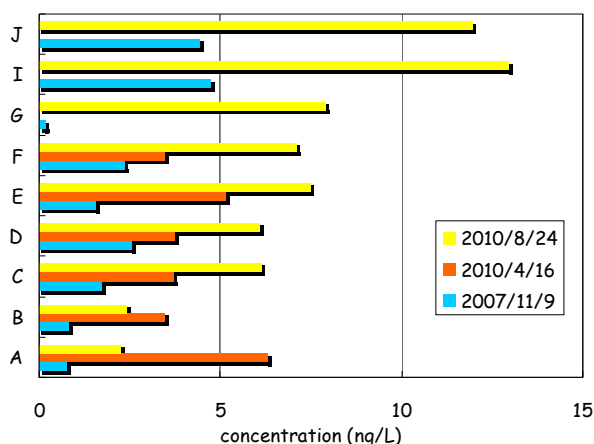


図1 名古屋市内河川水中 HBCD の測定結果

図1に名古屋市内河川水中のHBCDの測定結果を示す。市内16地点で測定を行った結果、ほとんどの地点でHBCDは検出された。その中で、1河川においては特に高濃度の地点が多くあり、近くに排出源があることが示唆された。名古屋港の底質中からも、全ての地点においてHBCDが検出され、特に沿岸部ほど高濃度の地点が多かった。理由としては沿岸部には、工場が多く存在すること、名古屋市内から河川水が流入することなどが考えられる。

HBCDには10種類の異性体が存在するが、そのうち $\alpha, \delta, \beta, \epsilon, \gamma$ の5異性体を測定し、検出されたのは環境水・底質ともに、 α, β, γ の3種類であった。異性

体の存在比率は多くの地点において $\gamma > \alpha > \beta$ であったが、これは、現在、使用されている工業製品中の異性体パターンと近い。一方で、一部底質試料においては $\alpha > \gamma > \beta$ となる地点が存在した。この理由に関しては現在考察中であるが、 γ 体は他の異性体に比べて微生物による分解を受け易いとの報告があることから、環境中に放出された後、 γ 体が分解され、相対的に α 体の割合が増えたためだと考えられる。

青果物からの GHG 排出量における地産地消・旬産旬消効果の考察

中島寛則，大野隆史，池盛文数，高木恭子，久恒邦裕

第 6 回日本 LCA 学会研究発表会（仙台市）2011.3

1. はじめに

青果物のライフサイクルに伴う温室効果ガスの排出を減少させるため、地産地消、旬産旬消といった買物行動が推奨されており、実際の GHG (Greenhouse Gas) 排出量の算出も行われているが、生産、輸送等各段階で原単位の細かな算出が困難であり、精度を高める必要性が指摘されている。

そこで本研究では前年度に引き続き、名古屋市内の家計部門が購入する主な青果物について生産・輸送段階での単位重量あたりの GHG 排出量を算出した。さらに、地産地消や再生可能エネルギーの利用をすすめることによる GHG 排出量の削減効果について、定量的評価を行ったのでその結果について報告を行った。

2. 評価方法

2.1 青果物の GHG 排出量算出方法

野菜 14 品目、果物 10 品目について、名古屋中央卸売市場年報より入荷量を算出し、青果物別の GHG 排出係数を乗じて、生産段階および輸送段階における GHG 排出量を求めた。このうち 7 品目については加温栽培を、15 品目については冷凍輸送を行っているとは仮定した。

2.2 シナリオ設定

2.1 で算出した、現状の GHG 排出量に対し、地産地消等の GHG 削減効果を評価するために、以下の 2 通りのシナリオを考案し、GHG 排出量を求め、削減効果の評価を行った。

シナリオ 1：地産地消の観点より、愛知県または近県からの入荷を最優先したシナリオ

シナリオ 2：加温栽培実施品目について、化石燃料から再生可能エネルギーへ 10、30、50%シフトしたシナリオ(2-1,2-2,2-3)。このシナリオでは光熱動力の排出原単位にそれぞれ 0.9、0.7、0.5 を乗じて算出した。

3. 結果

対象とした青果物別の生産・輸送段階における 1kg あたり GHG 排出量について、図 1 に露地栽培の品目、図 2 に加温栽培の品目について示す。この結果、加温栽培の品目では生産段階の GHG 排出量が全排出量の 9 割以上を占めており、輸送段階の寄与は非常に小さな値となった。また露地栽培の品目でも生産段階の GHG 排出量が多かったが、輸送段階でも、遠方での生産量が多い品目では一定の寄与が見られた。

次に、シナリオごとの GHG 排出量の削減率を求めた結果、シナリオ 1 ではばれいしょや玉ねぎなど遠方で生産される品目では削減効果が見込まれたものの、名古屋市では比較的近県で生産された青果物を消費する傾向が見られるため、全体の削減効果は 1 割程度であった。シナリオ 2 では、50%のシフトで約 2 割の削減効果が見込まれた。以上の結果より、青果物の生産・輸送における GHG 排出量の削減を目指すためには、地産地消を進め、近県産の青果物を多く利用するとともに、加温栽培における光熱動力の使用において、化石燃料から再生可能エネルギーへの変換が有効であると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 社会技術研究開発センター「地域に根ざした脱温暖化・環境共生社会研究開発領域」(領域総括 堀尾正靱)に採択された、「名古屋発！低炭素型買い物・販売・生産システムの実現」の一環として実施しました。同プロジェクトのプロジェクトリーダーである日本福祉大学の千頭聡教授をはじめ、関係各位には、記して謝意を表します。

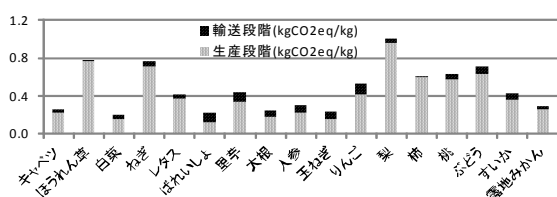


図 1 1kg あたり GHG 排出量(露地栽培)

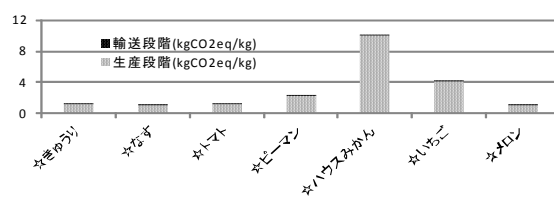


図 2 1kg あたり GHG 排出量(加温栽培)

名古屋市感潮河川における窒素化合物の硝化の影響

長谷川絵理, 安藤良, 山神尚人

第 48 回水環境学会年会 (札幌市) 2011.3

1. はじめに

近年, 都市河川では, 下水道整備の普及に伴い水質が改善されてきている. 一方で下水処理水は窒素化合物の負荷量が高く, そのうちアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) の割合が高い. $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の上昇は, 水生生物への影響や, 硝化による溶存酸素 (DO) 消費が懸念される. そこで, 名古屋市の感潮河川において, $\text{NH}_4\text{-N}$, 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$), 硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) を測定し, 硝化の挙動について調査した. また, 硝化に影響を及ぼすと思われる制限要因について検討した.

2. 調査方法

調査は 2009 年度～2010 年度に堀川と新堀川で行った. 調査地点は図 1 に示す. 水試料の分析項目は $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, N-BOD , BOD , COD である. 硝化実験は 200ml 容量のフランビンで河川試料 100ml を数日間培養した. 培養は, 開放系, 20°C , 遮光条件で行った.

- 1) 各地点別の硝化: St.2, 3, 4, 9 の河川水で硝化実験を行った.
- 2) 塩分濃度の影響: St.2 の河川水に塩化物イオンを, A: 無添加, B: 500mg/l, C: 1000mg/l, D: 5000mg/l となるように添加し, 塩化物イオンによる硝化への影響を調べた.
- 3) 高濃度 (10mg/l) $\text{NH}_4\text{-N}$: St.2 の河川水に, $\text{NH}_4\text{-N}$ をイ: 無添加, ロ: $\text{NH}_4\text{-N}$ 約 10mg/l 添加, ハ: $\text{NH}_4\text{-N}$ 約 10mg/l と NaHCO_3 約 200mg/l となるように添加し, 高濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ による硝化への影響を調べた.

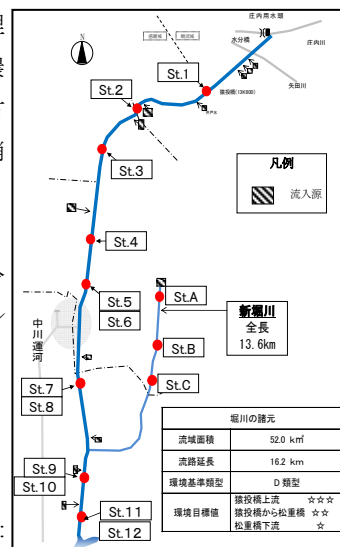


図 1. 調査地点

3. 結果及び考察

3-1 河川の窒素形態別濃度 堀川では, $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は下流に行くにつれ, 海水の影響で下がっていった. 一年を通して St.2 から St.4 まで, 約 4.5mg/l 程度で $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高く, さらに下流に行くにつれて下がっていった.

3-2 各地点別の硝化 図 2 から半減期を求めると, St.2: 5.59 日, St.3: 8.33 日, St.4: 10.46 日, St.9: 60 日以上と下流に行くほど硝化反応は遅くなった.

3-3 塩分濃度の影響 図 3 から半減期を求めると, A: 9.02 日, B: 10.56 日, C: 10.47 日, D: 100 日以上となる. B と C では差はないが, D は半減期が長い. また, 無添加では $\text{NO}_3\text{-N}$ への移行が早かった.

3-4 高濃度 (10mg/l) $\text{NH}_4\text{-N}$ の影響 高濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ の場合, 7 日以降の硝化反応に対しては遅くなる (図 4). しかし, CO_3^{2-} 添加により硝化反応が早くなり, $\text{NO}_3\text{-N}$ への移行が始まっている. 無添加では硝化が完了しているため, 堀川の現状濃度では CO_3^{2-} は制限因子となっていないと思われる.

4. まとめ

当初, 下水処理水は基質である $\text{NH}_4\text{-N}$ が高いため, 硝化活性は高いと予想した. しかし, 下水処理水が主な水源となる調査対象の堀

川, 新堀川における硝化反応は極めて緩い反応であった. これは, 下水処理場からの放流水が滅菌処理されていることにより, 硝化菌による硝化活性がほとんどなくなったことに起因すると考えられる. また, 塩分濃度の硝化への影響実験の結果から, 塩分濃度が高い場合には硝化反応が抑制されることが示された. これにより, 調査対象の堀川, 新堀川が感潮河川であり, 塩分濃度の影響を受けていることも, 硝化反応が極めて遅くなった一因として示唆された.

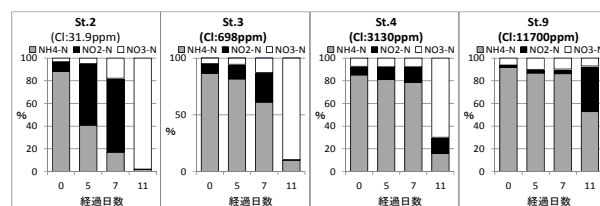


図 2. 地点別の硝化反応

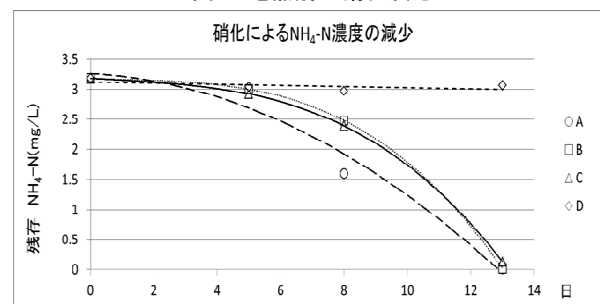


図 3. 塩化物イオン添加実験

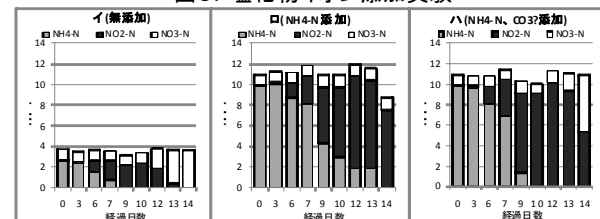


図 4. 高濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ 添加実験

名古屋港における臭素系難燃剤の濃度分布と堆積物特性

長谷川瞳, 内藤了二¹⁾, 渡辺正敏, 中村由行¹⁾

1) 独立行政法人 港湾空港技術研究所

第 45 回日本水環境学会年会 (札幌市) 2011.3

1. はじめに

我々の生活環境中に存在する様々な製品には、安全性のため、その多くに難燃剤が使用されている。ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)は、現在、使用されている主な臭素系難燃剤のひとつであり、建材や繊維等に広く用いられている。この物質は添加型難燃剤と呼ばれ、化学的に結合していない形態で製品に添加・配合されているため、容易に解離・溶出し、様々な過程で環境中に漏出する可能性が高い。また、環境中における残留性・生物蓄積性から、人や生態に対するリスクが懸念され、我が国では化審法第一種監視化学物質に指定されており、次期 POPs 候補物質として、社会的関心も集めている。

臭素系難燃剤を対象とした環境調査は日本各地で実施され、調査報告例も増えている。しかしながら、名古屋港における HBCDs の汚染実態を調査した報告例は少なく、堆積物特性と併せて解析した報告例はない。本研究では、名古屋港内の堆積物試料を用いて HBCDs の平面濃度分布を調査するとともに、不攪乱柱状泥試料を用いて鉛直濃度分布を調査し、さらに堆積物特性と併せて考察した結果について報告する。

2. 実験方法

名古屋港の堆積物試料は、2009 年 11 月に港内 22 地点で採泥した。そのうち 1 地点でアクリル製コアサンプラーを使用して、不攪乱柱状泥試料を採取し、堆積物表層から 2cm ごとに層切りを行い試料とした。採取した試料はソックスサームにて抽出した後、硫酸処理、フロリジルカラムにて精製・分画した後、LC/MS/MS-ESI-negative にて同定・定量を行った。なお、内標準物質として、¹³C₁₂- α,β,γ -HBCD の 3 物質を添加し、HBCD の補正に用いた。堆積物特性に関しては、TOC, TON, 粒径, 臭気, 色相などの項目について測定し、HBCD との相関関係の考察を行った。

3. 結果および考察

名古屋港の堆積物試料を分析した結果、ほとんど全ての地点において、HBCD が検出された。また、その異性体の比率は、現在、使用されている工業製品中の異性体パターンと近いものが多かった。名古屋港鉛直濃度分布の結果を図 1 に示した。港内の堆積速度から考えると、約 30 年分の経年変化を測定したことになる。HBCD の鉛直濃度は約 10 年前から増加しており、日本における HBCD 使用量の推移とよく合致する結果となった。

堆積物特性を調査した結果、TOC, TON や粒度は地点ごとに大きな違いがあった。TOC, TON は、名古屋市内の河川水・下水・工場排水等の都市域からの面源負荷の影響を受ける沿岸部ほど高濃度であり、沿岸部から離れるにつれて徐々に低濃度となった。TOC と HBCD の関係を図 2 に示す。これらには正の相関が認められ、TOC が高い地点ほど、HBCD も高濃度となる傾向があった。

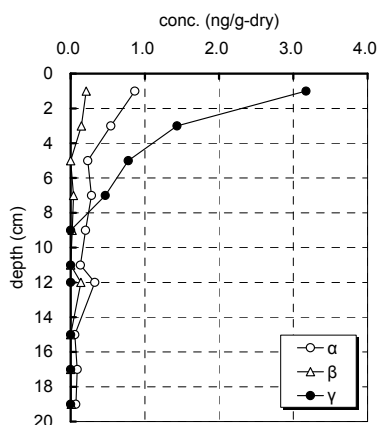


図 1. 名古屋港における HBCD の鉛直濃度分布

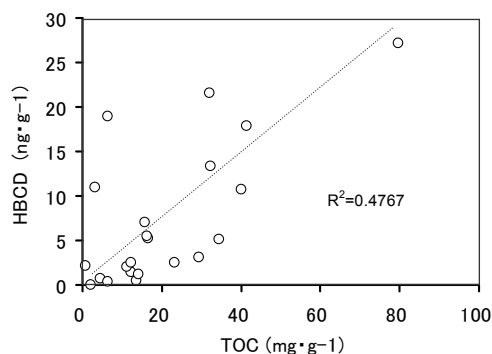


図 2. TOC と HBCD の関係