

2 学会等発表

LC/MS による化学物質分析法の基礎研究 (53)

○長谷川敦子¹, ○鈴木 茂², ○長谷川 瞳, 平生進吾, ○上堀 美知子³, 折原智明⁴, 伊藤朋子⁵, 佐々木和明⁵, 清水 明⁶, 八木正博⁷, 山路 章⁷, 鶴川正寛⁸, 大月史彦⁹, 浦山豊弘⁹, 飛石和大¹⁰, 塚谷裕子¹⁰ (1 神奈川県環科セ, 2 中部大, 3 大阪府立環農総研, 4 札幌市衛研, 5 岩手県環保研セ, 6 千葉県環研セ, 7 神戸市環保研, 8 兵庫県環研セ, 9 岡山県環保セ, 10 福岡県環研)

環境化学討論会 (松山市) 2012.7

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. 本報は主に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知見を取りまとめたものである. LC/MS/MS による(1) 大気中のカテコール, (2) 廃棄物試料中のゴム酸化防止剤, (3) 水中のビスフェノール A および p-クミルフェノール, (4) 水中の 1-ブロモプロパン等の分析法を検討した.

2. 結果及び考察

(3) 水中のビスフェノール A および p-クミルフェノールの分析

ビスフェノール A (BPA)は, ポリカーボネート樹脂・エポキシ樹脂合成原料, 塩化ビニル樹脂添加剤などに, p-クミルフェノール (p-CP)は界面活性剤原料, 樹脂改質剤・ゴム・潤滑油等の安定剤などとして, とともに幅広く使用されている. 環境水中の分析法の要求感度は, BPA が 0.0024 $\mu\text{g/L}$, p-CP が 0.24 $\mu\text{g/L}$ で, これら 2 物質を LC/MS/MS により同時分析した. 溶離液は水・メタノールを使用し, 分析カラムに XBridge Shield RP18 (2.1 mm \times 100 mm \times 3.5 μm) waters を用いて, ESI-negative モードで測定を行った. 結果, 装置検出下限値(IDL)は BPA が 0.0008 $\mu\text{g/L}$, p-CP が 0.0009 $\mu\text{g/L}$ (試料換算値)であった. 固相抽出による前処理を行うが, その際, BPA の操作ブランクが IDL 以上の濃度で検出されることがあるため, 固相カートリッジおよび器具, 精製水に細心の注意を払う必要がある. 特に精製水に関しては, 濃縮することにより, BPA が検出される可能性があるため, 分析に使用する精製水中の BPA の有無を事前に確認してから使用するべきである.

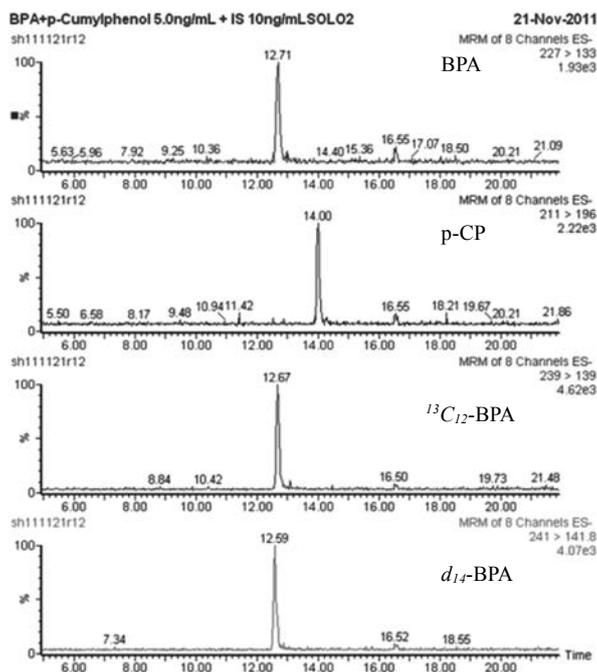


図.

名古屋市域におけるヘキサブロモシクロドデカンの生物試料

および母乳中等の濃度レベル

○長谷川瞳, 渡辺正敏, 鈴木茂*

(*中部大学大学院)

環境化学討論会(松山市) 2012.7

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。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、中部地域における HBCDs の汚染実態を調査した報告例は少なく、水質、底質、生物等をあわせて調査した報告例はない。そこで、本研究では、名古屋市内河川および名古屋港海域の水質・底質・魚介類試料を用いて HBCDs の濃度分布を調査した。さらに、愛知県内在住の女性から採取した母乳試料中の HBCDs 濃度の経日測定を行い、人体への蓄積状況についても調査を行った。

2. 結果と考察

水質、底質、魚介類、母乳とも、分析に供したすべての試料から HBCDs が検出された。異性体別には、どの媒体からも α 、 β 、 γ -HBCD のみが検出され、 δ 、 ϵ -HBCD は検出されなかった。

水質中からは主に γ -HBCD が検出されたが、これは、工業製品として使用されている HBCDs の異性体組成に由来するものと考えられる。底質も水質中と同様に、 γ 体が優先して検出される傾向にあった。一方で、 γ 体より α 体の方が高濃度であるものや、両者が同程度の濃度である試料も一部の地域で存在した。名古屋港底質の鉛直濃度分布を測定した結果、HBCDs は約 10 年前から増加しており、日本における HBCDs 使用量の推移とよく対応する結果となった。魚介類試料は、水質や底質試料と異なり、 γ 体と α 体が同程度の濃度で検出されるものが多かった。しかし、 γ 体の方が高濃度で検出される試料もあった。これらは発生源の近傍で採取された試料のため、工業製品の影響を受けていると考えられる。図には、名古屋港高潮防波堤で採取された試料を魚種別に示した。デトリタスや付着藻類を餌とするボラよりも、小魚や甲殻類などを餌とする肉食性のスズキの方が高濃度であった。他の魚種を比較しても、食物連鎖の上位に位置するものほど高濃度な結果となった。

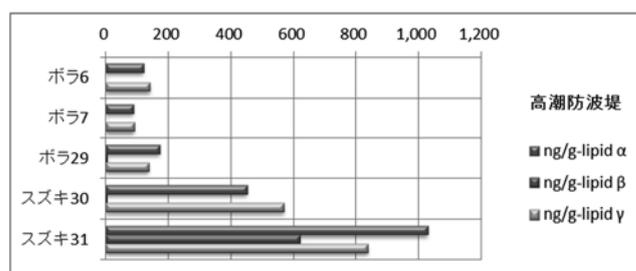


図. 名古屋港高潮防波堤で採取した魚中の HBCDs 濃度

母乳試料は、すべての試料で α 体が検出された一方で、 γ 体は 20 試料中 4 試料のみ検出、 β 体はすべての試料から検出されなかった。また、同一人物から採取した母乳を継日的に測定した結果、HBCDs 濃度は徐々に減少し、母乳から体外へ排出されたと考えられる。

3. 結論

名古屋市内では広域にわたって、様々な媒体から HBCDs が検出されることが明らかとなった。特に名古屋市西部で採取した試料からは高濃度で検出されるものが多数あり、今後も継続して調査をしていく必要がある。

2011年春季の名古屋および福岡における炭素同位体組成

池盛文数, 肥後隼人¹⁾, 中島大介²⁾, 早田葵³⁾, 南雅代⁴⁾, 中村俊夫⁴⁾

- 1) 福岡市保健環境研究所, 2) 国立環境研究所, 3) 名古屋大学大学院環境学研究科,
4) 名古屋大学年代測定総合研究センター

第29回エアロゾル科学・技術研究討論会（北九州市）2012.8

1. はじめに

近年、中国をはじめとする東アジアでは経済発展が著しいが、急速な工業化によって引き起こされる様々な環境汚染に対する対策が遅れている。偏西風が卓越する春季には、九州地方をはじめとする西日本および日本海側の地域に、大陸からの汚染物質が輸送されていることが報告されている。また人為的に排出される汚染物質だけでなく、黄砂などの土壌粒子も大陸から輸送されているが、微生物なども一緒に輸送されていることが示唆されており、それらによるアレルギー症状の悪化などが懸念されている。西日本、特に九州地方について、様々な研究グループが大陸輸送に関する研究を行なっているが、本研究ではエアロゾル中の主要構成要素である炭素成分および炭素同位体に着目し、2011年春季の福岡、名古屋の大気粉塵について成分分析、同位体分析を行なった。

2. 方法

大気粉塵は、福岡市保健環境研究所および、名古屋市環境科学調査センターでハイボリュウムエアサンプラーを用いて、2011年4月～5月、流速700 L/minで、24時間（一部、48 or 72時間）、石英繊維ろ紙に捕集した。成分測定に関しては、イオンクロマトグラフ法によりイオン成分、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）、元素炭素（EC）、安定同位体比質量分析計（Finnigan MAT252）を用いて $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。

3. 結果と考察

黄砂は5月1～5日、12～13日に福岡で、5月2～4日、13日に名古屋で目視により観測されている（気象庁HPより）。黄砂飛来時には、OCおよび、非海塩性カルシウム（ nss-Ca^{2+} ）の濃度が上昇した。また福岡、名古屋とも、2日のECが極めて小さくなった。この試料の反射光強度を確認すると、分析終了までに初期値に戻らない、もしくは終了間際まで戻っておらず、光学補正がうまく機能しなかったため、OC、ECを正確に定量できなかったと推測される。原因として、黄砂のような鉱物には多くの酸化物が含まれており、燃焼中に酸素が遊離し酸素が導入される前に元素炭素が燃えた、もしくは鉱物自体に光反射強度に関与する成分があり、熱を加えることで形状が変化し光反射強度も変化した可能性が考えられる。福岡、名古屋の $\delta^{13}\text{C}$ 、 nss-Ca^{2+} の平均値は、 $\delta^{13}\text{C}$ （福岡：-24.5‰、名古屋：-25.1‰）、 nss-Ca^{2+} （福岡：1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、名古屋：1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。黄砂飛来時には nss-Ca^{2+} 濃度が福岡でより高濃度になっており、 $\delta^{13}\text{C}$ もより大きくなった。5月初旬の黄砂飛来時は $\delta^{13}\text{C}$ が最も大きくなった。これは、黄砂に含まれる炭酸塩由来の炭素の影響を強く受けていることが原因と考えられる。名古屋は nss-Ca^{2+} 濃度が福岡より低いため、黄砂の影響もより小さく、 $\delta^{13}\text{C}$ も福岡より小さくなったと考えられる。 nss-Ca^{2+} を CaCO_3 のカウンターカチオンとし、全炭素に対する炭酸塩由来の炭素の割合（以下C-dust/TC）から推計した。5月初旬の黄砂飛来時には、福岡で10%を超える存在量が推計され、名古屋でも、C-dust/TCが増加した。また5月中旬の黄砂飛来時も、非黄砂期に比べC-dust/TCが増加した。C-dust/TCが増加すれば、炭酸塩の影響を受け $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなる（炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ は約0‰）ことが予想される。しかし、福岡、名古屋とも3日のサンプルについて、前日よりC-dust/TCが増加しサンプリング期間最大であるにもかかわらず、 $\delta^{13}\text{C}$ が前日より小さくなった。これは、極端に $\delta^{13}\text{C}$ が小さい炭素質の混入、あるいは、炭酸塩が大気中酸性物質と反応し消費され、 nss-Ca^{2+} から推計したC-dustが過大評価されたことが原因と考えられる。前者については、福岡、名古屋同時に極端に $\delta^{13}\text{C}$ が小さい炭素質が混入したとは考えにくい。後者について、黄砂のようなアルカリ性土壌が輸送過程で酸性物質を吸着（炭酸イオンと交換）することが知られているため、妥当と考えられる。この結果は、黄砂中の炭酸塩が酸性物質と交換していることを知るためのマーカーとして $\delta^{13}\text{C}$ が有効であることを示唆している。

炭素同位体を用いた越境輸送解明へのアプローチ

池盛文数

日本分析化学会第 61 回年会（金沢市）2012.9

1. はじめに

大気エアロゾルは、ヒトに対する健康影響、また気候変動に関わる因子の一つと考えられており、その環境動態が注目されている。特に炭素成分は主要構成要素として知られているが、その発生源は多様性に富んでいるためその起源を知ることは非常に難しく、様々なアプローチによる研究が行われている。近年、同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められており、その中でも、炭素の安定同位体 (^{13}C) や放射性同位体 (^{14}C) をマーカーにした研究が報告されている。関心の高い話題として、大陸からの越境輸送が挙げられるが、その種類は様々で、視覚的に感知できるものとして、例えば黄砂、煙霧等が挙げられる。しかし、大気エアロゾルの輸送に関しては、視覚的に感知するのは難しい場合がほとんどであり、これらを検出し、その発生源を特定するためにも、分析化学が大きな役割を果たすと考えられる。輸送に関しては、『何が』、『どのような発生源』から排出され、輸送されているかにより、エアロゾルの組成が違っているため、起源を知るために手掛かりとなるマーカーを測定する必要がある。例えば、二酸化硫黄や多環芳香族炭化水素¹⁾について、国内への輸送を示唆した報告がされているが、炭素同位体によっても大陸からの影響を示す報告がなされている²⁾。我々はこれまでの研究で、(1) シベリア火災による植物起源炭素の輸送、(2) 冬季から春季にかけて石炭燃焼由来炭素の輸送、を示唆する結果を得たので、報告する。

2. 結果

(1) 2003 年 4 月～2004 年 3 月に名古屋で採取した PM_{2.5} について、全炭素 (TC) 中の ^{14}C を測定し、化石起源と植物起源の炭素に切り分けたところ、5 月と 6 月に特異的に植物起源炭素が高濃度になる結果を得た。また後方流跡線解析を行ったところ、シベリア付近から高濃度時の気塊が流れてきたことがわかったが、まさしくその時期にシベリアでは大規模な森林火災が起こっており、これが輸送されたことが示唆された。

(2) 冬期、春季、夏季に輪島で採取された PM_{1.1} について、TC 中の ^{13}C を測定した。 $\delta^{13}\text{C}$ に関して、大陸からの越境汚染、特に石炭燃焼由来の炭素質の影響により、冬季に値が大きくなることが報告されている²⁾。特に、12 月末と 3～4 月にかけて、大きな値を示す期間があり、また平均も -24.4‰ と、越境輸送の影響が小さいと考えられる夏季 (-27.0‰) に比べて大きいものとなった。中国北部では冬季に石炭燃焼の影響で、 $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなる (7 都市平均 -24.4‰) ことが Cao らにより報告されている³⁾。中国北部の暖房期に関して、上記の輪島の $\delta^{13}\text{C}$ 値は非常によく一致しており、冬季から春季にかけての $\delta^{13}\text{C}$ 上昇は中国からの石炭燃焼の影響を受けていることが示唆された。

3. 参考文献

- 1) Tang et al. Atmos. Environ. 39 (2005) 5817–5826
- 2) Kawashima et al. Atmos. Environ. 46 (2012) 568–579
- 3) Cao et al. Atmos. Environ. 45 (2011) 1359–1363

2011年2月の国内におけるPM_{2.5}の高濃度現象の解析 (3)

山神真紀子, 佐川竜也¹⁾, 中戸靖子²⁾, 長田健太郎³⁾, 米持真一⁴⁾, 山本勝彦²⁾, 山田大介⁵⁾, 芝和代⁶⁾, 山田克則⁷⁾, 菅田誠治⁸⁾, 大原利真⁸⁾

1)出雲保健所, 2) 大阪府立環境農林水産総合研究所, 3)山口県環境保健センター, 4)埼玉県環境科学国際センター, 5)川崎市環境局環境対策部, 6)愛媛県立衛生環境研究所, 7)福井県衛生環境研究センター, 8)国立環境研究所

第53回大気環境学会年会(横浜市)2012.9

1. はじめに

2011年2月4日から7日にかけて,九州から東北の広い範囲にわたり,高濃度のPM_{2.5}が観測された. PM_{2.5}の高濃度は2月4日には西日本を中心に観測され,その後,高濃度地域が拡大し,特に関東を中心に高濃度となったことを報告した¹⁾.そこで,前回の報告²⁾に引き続き,各地で採取されたPM_{2.5}の成分分析結果を用いて,今回どのように高濃度が広がったのか,検討を行った.

2. 方法

PM_{2.5}の成分データは,埼玉と名古屋で各自治体が測定した値と,環境省による平成22年度微小粒子状物質曝露影響実測調査の札幌,仙台,茨城,新潟,岡山,宮崎の6地点,計8地点のイオン成分および炭素成分の値を用いた.成分分析用の試料採取は1日単位で行い,2011年2月1日から8日までの結果を用いた.

3. 結果と考察

2011年2月1日から8日までの4地点における,フィルター採取したPM_{2.5}質量濃度の変動とPM_{2.5}の成分組成の変動を図1に示す.PM_{2.5}の成分組成は,西日本の宮崎,岡山では高濃度時とその前後で変動がほとんどない.一方,名古屋,埼玉では,PM_{2.5}質量濃度の上昇に伴って,硫酸イオン,硝酸イオン,アンモニウムイオンの成分比率が上昇していた.

また,高濃度期間中の気温は平年値よりも3~5℃高く,3月並みの暖かさであった.同時に光化学オキシダントも高濃度となっていた.以上のことから,西日本では組成比の類似した高濃度の気塊が輸送されたことにより,各地で高濃度となったが,その後,東に輸送されていく間に地域の光化学反応が進み,二次生成粒子が増えて高濃度となったことが推定された.

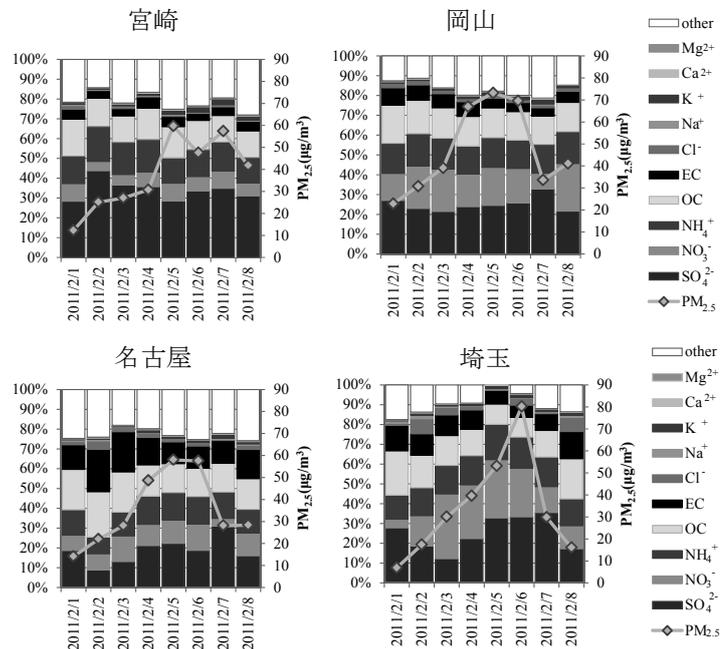


図1 PM_{2.5}の成分組成の変動

文献

- 1) 佐川ら: 第52回大気環境学会年会講演要旨集,p534(2011)
- 2) 中戸ら: 第52回大気環境学会年会講演要旨集,p535(2011)

輪島における PM1.1 の化学組成と炭素安定同位体

池盛文数, 亀田貴之¹⁾, 早川和一¹⁾, 中村俊夫²⁾

1) 金沢大学医薬保健研究域薬学系, 2) 名古屋大学年代測定総合研究センター

第 53 回大気環境学会年会 (横浜市) 2012.9

1. はじめに

近年, 東アジア地域の急速な発展に伴って大量に排出された汚染物質が, 日本にまで輸送されていることが指摘されており, 多くの研究者から注目を集めている. 汚染物質として, 二酸化硫黄及びその酸化物, 多環芳香族炭化水素¹⁾等の, 輸送が報告されている. 発生源を考える上で元素の同位体比による解析が研究されているが, 炭素安定同位体 (^{13}C) により越境輸送を示した報告もされている²⁾. 今回, 地域汚染の影響が少ない地域として, 石川県輪島市で採取した PM1.1 について, 炭素成分, 炭素安定同位体を用いて, 大陸からの影響について調査したので報告する.

2. 方法

サンプリングは, 能登半島の北端に位置する金沢大学輪島大気観測ステーション (石川県輪島市西二又町にある旧環境省酸性雨モニタリングステーション) でハイボリュームアンダーセンエアサンプラーを用い, 石英繊維ろ紙 (ADVANTEC) に分級捕集した. 今回はそのバックアップろ紙に採取される PM1.1 を測定試料とした. 採取期間は 2009 年 11 月 24 日~12 月 29 日 (冬季), 2010 年 2 月 22 日~6 月 7 日 (春季) 及び, 7 月 28 日~9 月 1 日 (夏季) で, フィルターは 1 週間ごとに交換した. 炭素成分について, 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. 同位体に関しては, 安定同位体比質量分析計 (Finnigan MAT252) を用いて全炭素 (TC) の $\delta^{13}\text{C}$ を測定した.

3. 結果

OC に関しては, 冬季 ($0.41\sim 0.99\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.79\mu\text{g}/\text{m}^3$) は比較的低濃度で推移していた. また春季 ($0.56\sim 1.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$) は変動が大きく, また採取期間内の最高値を示した. 夏季 ($1.1\sim 1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $1.3\mu\text{g}/\text{m}^3$) は比較的変動が小さく, 全体的に濃度が高かった. EC に関しては, 冬季 ($0.077\sim 0.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.18\mu\text{g}/\text{m}^3$), 夏季 ($0.093\sim 0.24\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.18\mu\text{g}/\text{m}^3$) は比較的低濃度で推移し. 春季 ($0.063\sim 0.44\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.27\mu\text{g}/\text{m}^3$) は, 比較的高濃度で推移していた. WSOC は OC と類似した変動 (冬季 $0.12\sim 0.63\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.39\mu\text{g}/\text{m}^3$, 春季 $0.25\sim 1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.64\mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季 $0.58\sim 0.96\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均: $0.86\mu\text{g}/\text{m}^3$) をしており, 特に夏季で高濃度となった. $\delta^{13}\text{C}$, OC/EC および WSOC/EC の変動 については, $\delta^{13}\text{C}$ に対して, OC/EC および WSOC/EC は逆比例しており, 相関係数も, 順に -0.85 , -0.78 (ともに $n=25$) と強い負の相関を示した. $\delta^{13}\text{C}$ に関しては, 大陸からの越境汚染, 特に石炭燃焼の由来の炭素質の影響により, 冬季に値が大きくなることが報告されている²⁾. 特に, 12 月末と 3~4 月にかけて, 大きな値を示す期間があり, 平均も -24.4% と, 越境輸送の影響が小さい夏季に比べて大きいものとなった. 中国北部では $\delta^{13}\text{C}$ が大きく (7 都市平均 -24.4%) なることが Cao らにより報告されている³⁾. 上記の輪島での $\delta^{13}\text{C}$ 値は非常によく一致していることや, 中国の暖房使用が終了すると思われる 5 月から, OC/EC の上昇がみられ, 炭素成分についても変化が見られることから, 冬季から春季にかけての $\delta^{13}\text{C}$ 上昇は中国からの石炭燃焼の影響を受けていることが推測される.

4. 参考文献

- 1) Tang et al. Atmos. Environ. 39 (2005) 5817-5826
- 2) Kawashima et al. Atmos. Environ. 46 (2012) 568-579
- 3) Cao et al. Atmos. Environ. 45 (2011) 1359-1363

福岡，名古屋，諏訪における TSP 中の 放射性同位炭素 (^{14}C) と炭素成分組成

池盛文数，肥後隼人¹⁾，宮原裕一²⁾，中島大介³⁾，中村俊夫⁴⁾

- 1) 福岡市保健環境研究所，2) 信州大学山岳科学総合研究所，3) 国立環境研究所，
4) 名古屋大学年代測定総合研究センター

第 53 回大気環境学会年会（横浜市）2012.9

1. はじめに

大気エアロゾルは，ヒトに対する健康影響や気候変動に関わる因子の一つと考えられており，その環境動態が注目されている．特に炭素成分は主要構成要素として知られているが，その発生源は多様性に富んでいるためその起源を知ることは非常に難しく，様々なアプローチによる研究が行われている．近年，同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められる中で，放射性炭素 ^{14}C をマーカーとして用いたエアロゾル中の炭素に関する研究や，成分として多環芳香族炭化水素などに関する研究が行われている． ^{14}C は，化石燃料由来とバイオマス由来の配合比を推定できる有力なツールである．国内においては，エアロゾルに関する ^{14}C の知見はまだ乏しく，精力的な研究が期待されている．今回は，2011 年 6 月より名古屋，福岡，諏訪で採取した大気粉塵試料中の全炭素 (TC) について ^{14}C 測定を行ったので報告する．

2. 方法

サンプリングは，名古屋（名古屋環境科学調査センター），福岡（福岡市保健環境研究所），諏訪（信州大学山岳科学総合研究所）でハイボリュームアンダーセンエアサンプラーを用い，流速 700L/min で石英繊維ろ紙（PALL 社製：PALLFLEX 2500QAT-UP）に捕集した．採取は 2011 年 6 月より行い，フィルターは 6～8 日ごとに交換した．成分測定に関しては，イオンクロマトグラフ法により，イオン成分 (Na^+ ， NH_4^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-} ，シュウ酸等)，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)，元素炭素 (EC) を測定した． $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は名古屋大学年代測定総合研究センターにおいて，タンデトロン加速器質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて測定し，全炭素 (TC) の pMC (% Modern Carbon) 値を得た．また，pMC 値から BC (Biomass-derived Carbon)，FC (Fossil-fuel-derived Carbon) を計算した．

3. 結果

各地点の pMC 平均値は，諏訪：pMC=66.9 (n=8)，福岡：pMC=56.6 (n=17)，名古屋：pMC=50.4 (n=31) であった．名古屋は日本有数の工業地帯に隣接しているので，pMC が低くなったと考えられる．また福岡は名古屋に比べて工業地帯であるとは言えないが，諏訪と比べると十分に工業的に発展していると考えられるため，比較的低い値を示したと考えられる．諏訪は特に初夏から秋にかけて，多地点よりも高い値を示した．諏訪は諏訪湖近傍の山に囲まれた盆地に位置しているため，森林からの有機物の寄与が大きいと考えられる．また各地点の OC，EC，OC/EC，BC，FC の相関係数について，各地点，共通して OC と BC との相関が強かった ($p<0.001$)．また化石燃料の使用が多いと考えられる都市部の名古屋，福岡において OC と FC との相関が強く ($p<0.001$)，EC と FC に関しても相関が強かった．(名古屋： $p<0.001$ ，福岡： $p<0.01$)．OC/EC を見ると，特に諏訪と名古屋が BC との相関が強かった ($p<0.001$)．これより，名古屋，諏訪に関しては，OC/EC の上昇は，BC の濃度上昇と強く関係していると考えられる．ただ，上述したように，名古屋の OC は FC と相関が強いため，OC/EC を上昇させる発生源は，諏訪のもの大きく異なると推測される．今後は，他の主要成分，発生源マーカーなどにより，炭素成分の発生源についてより詳しい解析を行っていく．

PSCF 法を用いた雨水中成分の発生源解析

○久恒邦裕, 山神真紀子, 松本光弘¹⁾

1) 奈良県

[全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究 (越境/広域大気汚染)]

平成 24 年度 大気環境学会年会 (神奈川県横浜市) 2012.9

1. はじめに

名古屋市環境科学調査センターでは、全環研酸性雨広域大気汚染調査研究部会の一環として週毎に酸性雨を回収しイオン成分等の分析を実施している。また、全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究 (越境/広域大気汚染) では同じサンプルを用いた金属成分の分析も行っている。今回、これらの分析結果から PMF 法により発生源の推定を行い、さらに PSCF 法によって発生源位置についても解析を行った。

2. 方法

本検討で用いた酸性雨のサンプルは、名古屋市環境科学調査センター (愛知県名古屋市南区) 屋上において平成 23 年 4 月 5 日～平成 24 年 3 月 26 日までの期間で、原則 1 週間ごとに回収された。イオン成分(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})はイオンクロマトグラフで、金属成分(Al, Ti, V, Fe, Mn, Ni, etc.)は ICP-MS を用いて分析を行い、pH は pH 計を用いて測定した。この成分分析の結果を降雨量と掛けて湿性沈着量(mg/m^2)として解析を行った。PMF 法の解析は EPA PMF 3.0 を用い、分析可能なサンプルが採取された 40 週分のデータを用いた。後方流跡線は HYSPLIT モデルを用いて 120 時間で引いた。PSCF 法は任意の範囲 (緯度: $i \sim i+1$ 度、経度: $j \sim j+1$ 度) を通った気塊の回数を n_{ij} 、発生源寄与率の高い気塊が通った回数を m_{ij} として以下の式 (1) で PSCF_{ij} の値を計算し、その結果を地図上に示し、発生源位置の推定を行った。

$$\text{PSCF}_{ij} = n_{ij} / m_{ij} \quad \dots \text{式 (1)}$$

なお、発生源寄与率は 75% 値以上のものを高い寄与率と判断し、また m_{ij} の小さな場所は補正係数を乗じた。

3. 結果と考察

PMF 解析($n=40$)の結果、成分は 5 種類に分けられた。成分の構成から、 Na^+ 、 Cl^- を多く含んだファクターを<海塩粒子>、V、K、Ni を含んだものを<重油燃焼・バイオマス>、V に加えて SO_4^{2-} 、 NO_3^- が多く振り分けられたファクターを<燃焼・二次生成>、Ti、Fe、Cu などを含んだものを<土壌粒子>とし、 Ca^{2+} 、Mn の含まれたものは特定の発生源への帰属が困難であったため<その他>とした。

後方流跡線の開始時間については、酸性雨の回収期間について名古屋地方気象台 (名古屋市千種区: サンプル採取場所から北東へ約 9km) のデータを使い、降り始めから積算降水量が 2mm を超える時間まで (初期降雨) と、各降雨の降水量のもっとも高い時間を含んだ前後 1 時間 (降雨ピーク) をそれぞれ選択し、週ごとの PMF 解析結果と組み合わせることで PSCF 法による解析を行った。その結果、後方流跡線の開始時間を変えることで、発生源と推定される場所の位置は大きく変化した。海上にその発生源があると考えられる<海塩粒子>と比較すると、初期降雨では日本南部の太平洋上に発生源と考えられるポイントが集まったが、降雨ピークでは海上のほか一部の陸地にも発生源だと考えられる場所がみられ、初期降雨を用いた結果の方が妥当だと考えられる。<燃焼・二次生成>においても、初期降雨では西日本、朝鮮半島や中国大陸などに発生源だと考えられる場所が見られるが、降雨ピークでは海上にも発生源だと考えられる場所が発生しており初期降雨を用いた方が妥当だと考えられる。雨によって地上に沈着する汚染物質は、初期降雨に含まれる、ウォッシュアウトされた物質が支配的である可能性が PSCF 法での解析で示唆された。

Behavior of Hexabromocyclododecane (HBCD) stereoisomers in water, sediment, and biological samples.

Hitomi Hasegawa, Masatoshi Watanabe, Shigeru Suzuki*
Graduate School of Bioscience and Biotechnology, Chubu University*

19th International Mass Spectrometry Conference (京都市) 2012.9

1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane stereoisomers (HBCDs) are used as flame retardants in thermal insulation building materials, upholstery textiles, and electronics. Since 2004, the production and use of pentamix and octamix polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been restricted in Europe. HBCDs may be used as an alternative for PBDEs, and are the second highest-volume brominated flame retardants (BFRs) used worldwide, after tetrabromobisphenol A. Because of the widespread use and the physical and chemical properties, HBCDs are now ubiquitous contaminants in the environment and their environmental distribution and behavior are required to be revealed. In Nagoya city, HBCDs were detected with a high frequency in environment. So, we thought that we should reveal their regional contaminants, and should assess their concentration changes over time.

In this study, we report the concentrations of HBCDs in water, sediment, and biological samples, and analyze biomagnification potential, stereoisomer profiles, and time trends.

Analysis was undertaken using liquid chromatography/ tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) on a diastereoisomer basis. Ninety-three samples (22 of river and sea water samples, 27 of sediment samples, 24 of fish and shellfish samples, and 20 of breast milk samples) in Nagoya city were analyzed.

HBCDs were detected in 18 water samples, in which concentrations of total isomers ranged from 0.4 to 280 ng/L. γ -HBCD dominated over the other isomers in water samples. Similarly, sediment samples were dominated by γ -HBCD, which was detected in all samples, ranged from 0.2 to 27 ng/g-dry. Time trend analysis by boring sediment core samples in Nagoya port showed a remarkable increase in HBCD concentrations since about 2000. This may be reflected by changing use of HBCDs from PBDEs according to regulation of EU on the production and use of two PBDEs.

In fish and shellfish sample, the maximum HBCDs concentration was about 5-10 times that reported in earlier Japanese studies. α -HBCD was the predominant isomer of HBCDs and was found in all the samples in levels from 24 to 6300 ng/g-lipid. On the other hand, γ -HBCD was predominant in some samples, and the isomer patterns of HBCDs were similar to those in industrial products. Samples in which γ -HBCD concentrations were higher might be collected near the source.

In breast milk samples, α -HBCD was also predominant in HBCDs and was found in all samples in concentrations from 1.5 to 13 ng/g-lipid. The concentrations of HBCDs in the samples of the same person decreased from 7 to 1.5 ng/g-lipid during 9 days to 300 days of post parturition, ,

名古屋市における大気汚染研究の取り組み

山神真紀子

第 56 回生活と環境全国大会（名古屋市）2012.10

1. はじめに

名古屋市を中心とする地域は製造業が盛んで、自動車の利用率は他都市よりも高い。名古屋市環境科学調査センターでは、大気汚染の測定や発生源の推定等を行っている。ここでは、名古屋市における大気汚染の状況と、行政施策の効果等について紹介した。

2. 窒素酸化物（NO_x）

窒素酸化物は物の燃焼に伴って発生するもので、その発生源としては工場や自動車がある。このうち二酸化窒素（NO₂）は環境基準が定められている。名古屋市における二酸化窒素濃度は昭和 50 年頃がピークであったが、その後低下し、平成に入ってからわずかに上昇傾向が見られ、最近まで環境基準を超過する測定局があり、市で設定した環境目標値はほとんどの測定局で達成できなかった。市内の排出量は、工場の建替に伴う排出量削減や使用燃料の変更、自動車排出ガス規制、名古屋市が自動車 NO_x・PM 法の対策地域に指定されたこと等により減少し、発生源別寄与率も変化した。平成 13 年度における名古屋市内の窒素酸化物排出量は、自動車の割合が最も大きく全体の約 37%を占め、次いで建設機械等の約 23%、工場等は約 17%であったが、平成 20 年度に実施した平成 22 年度の排出量予測推計では、自動車からの排出量が大きく減少し全体の 28%となり、総排出量は平成 13 年度の約 60%と推定された。実際には、大気中の二酸化窒素濃度は平成 16 年度から低下傾向を示し、平成 23 年度には全測定局で環境基準を達成し、多くの測定局で環境目標値を達成した。

3. 微小粒子状物質（PM_{2.5}）

微小粒子状物質（PM_{2.5}）は粒径 2.5 μm 以下の小さな粒子で、平成 21 年に環境基準が定められた。当センターでは米国標準測定法のフィルター採取によって重量濃度および成分濃度測定を、一般環境の市内 1 地点（名古屋市内南区）で平成 15 年度から継続的に行っている。その結果、微小粒子状物質濃度は年々低下していることがわかった。PM_{2.5}の主要成分を見ると、ディーゼル車の指標とされている元素状炭素（EC）の濃度が明らかな低下傾向を示し、5 年間で EC 濃度は半減した。PM_{2.5}濃度の 5 年間の低下分 4.0 μg/m³のうち約 60%が EC の低下によるものであった。愛知県内の大型車交通量は近年減少傾向にあり、平成 15 年度と比較して平成 19 年度は約 80%の交通量となっていた。また、平成 19 年度における大型車の速度別排出係数は、平成 15 年度の 57%（車速 15-25 km/h）～65%（車速 35-45 km/h）となった。自動車からの PM 排出量は、地域内道路の交通量に排出係数を乗じた値になると推定されるので、平成 19 年度における大型車からの排出量は、平成 15 年度における排出量の 46%～52%と推計された。この推計値は EC 濃度の平成 15 年度から 19 年度における低下分である 50%とほぼ一致した。以上のことから、観測された EC 濃度の低下は、近年の大型車交通量の低下、段階的に実施されてきた自動車排出ガス規制（例えばディーゼル車の新短期規制や新長期規制等）により 1 台あたりの PM 排出量が低下したこと、および自動車 NO_x・PM 法の対象地域となったことによる車種規制の影響によるものと推定された。

名古屋市内の地下水汚染の実態と自然由来土壌汚染との関係

山守英朋

愛知土壌・地下水汚染対策研究会（名古屋市）2012.11

1. はじめに

名古屋市は、平成 23 年度より自然的原因による土壌・地下水汚染に関する調査研究を行っている。今回は、この調査研究を行う目的および経緯について紹介するとともに、地下水中の有害化学物質データについて取りまとめ、名古屋市内の地下水汚染マップを作成したので報告する。

2. 調査方法

自然由来の土壌・地下水汚染を引き起こすと考えられる 8 元素（カドミウム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、ふっ素、ほう素、六価クロム）について、平成元年度～22 年度の地下水常時監視および周辺汚染井戸調査結果（延べ 766 検体、496 地点）を整理し、平面方向、深さ方向の分布について解析を行った。（解析には、GIS ソフト MANDARA を用いた。）

3. 結果

①平面方向の分布

カドミウム、セレン、鉛、六価クロムは、ほとんど不検出または特徴的な分布は認められなかった。水銀は、市の南東部の緑区にて特異的な分布が認められた。ヒ素は、市の西部（西区、中村区、中川区、港区）で比較的高濃度に分布し、環境基準値超過も認められたが、市の東部では不検出であった。ふっ素は、中川区において環境基準超過が認められた。また、全般的に西部で環境基準値付近の高濃度で検出され、東部では低濃度であった。ほう素も同様に、中川区、港区で環境基準超過が認められ、西部で比較的高濃度に分布し、東部では低かった。

②深さ方向の分布

平面方向の分布で特徴が認められた元素について、深さ方向の分布について解析した。

水銀では、10-40m および 20-60m、40-70m の層で高濃度に検出されていた。ヒ素では、西区の高濃度地点は、20-30m および 60-150m の層であり、中川区は、60-80m の層であった。一方、中村区は、10m 以浅の層であり、港区は 100-200m の層であった。ふっ素では、環境基準超過地点は、10m 以浅および 30-50m の井戸であった。また、環境基準値付近の濃度であった地点の深さは、20-100m の層であった。ほう素では、環境基準超過地点は、10m 以浅および 70-90m であった。また、環境基準値付近の濃度であった地点は、20-30m および 110-120m の深さであった。

4. 考察

愛知県によると、北西部の深度 30-50m の G1 層で、ヒ素の環境基準超過が多数認められ、その地下水の特徴として、停滞性の Na-HCO₃ 型の水質を示し、鉄、マンガン、ふっ素を伴うと報告している。名古屋市で環境基準超過が認められた西区および中川区の地点は、水質的にも Na-HCO₃ 型を示し、深さなどもほぼ合致している。また、港区の環境基準超過地点の水質は Na-Cl 型を示し、水質的には異なっているが、三重県で報告されているように、海側の地点で Na-Cl 型でも超過事例が報告されていることから、西区、中川区とは、異なる起源と推定される。

ふっ素においても、愛知県西部の地下水で、比較的高濃度と報告されていることから、本市の特徴とも合致している。

今後は、周辺自治体との連携の上、広範囲の地下水汚染実態を明らかとしたい。

名古屋市における遺伝子組換えナタネの現状

西史江 岡村祐里子 榊原靖

第27回全国環境研協議会 東海・近畿・北陸支部研究会（石川県）2013.1

1. はじめに

遺伝子組換え作物とは、バイオテクノロジーによって新たな遺伝的性質を持った作物のことである。現在のところ、明らかに遺伝子組換え作物が原因で、生物の多様性に著しく影響を与えたという事例はない。しかし、何らかの理由で野外に定着し、他の生物を駆逐したり、同じ種や近縁の種と交雑して自然界に拡散したりすることにより、生物の遺伝的多様性に影響を与えてしまう可能性が指摘されている。

中でも遺伝子組換えナタネ（＝組換え遺伝子を持つセイヨウアブラナ）は、国や市民団体の調査で、全国的に野生化が指摘されており、名古屋港の周りでも見つかっている。原因は、主にトラック等による輸送中の種子のこぼれ落ちによるものとされている。ナタネはアブラナ科だが、アブラナ科の仲間は互いに交雑しやすいため、組換え遺伝子が他のアブラナ科植物に広がるのが懸念される。

このことから当センターでは、市内の現状把握を目的として遺伝子組換えナタネの調査を行っている。2012年度は分布調査を行った。その結果を報告する。

2. 調査期間・調査範囲

調査期間：2011年10月，2012年4月～5月

調査範囲：セイヨウアブラナの陸揚げ地点（図1の丸），国道23号線上，および，それらの周辺部

調査方法：セイヨウナタネの目視による確認，PCR法によるDNA分析

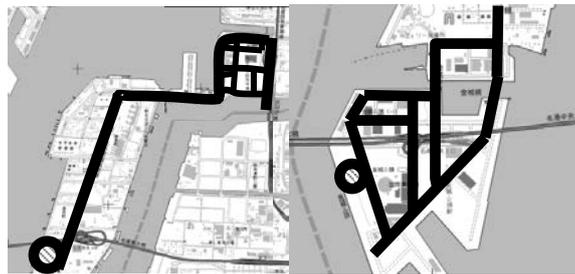


図1. 陸揚げ地点周辺の調査範囲（太線上）

3. 調査結果

調査の結果，市内では図2の範囲にセイヨウアブラナの分布が認められた。またDNA分析した172個体のセイヨウアブラナのうち，組換え遺伝子が導入されているものは55個体（全体の30%強）であった。

以上の結果から，市内にも相当数の組換えナタネが生育していることがわかった。来年度は引き続き，市内における遺伝子組換えナタネの分布を調査するとともに，他のアブラナ科植物への影響等についても調査をしていく予定である。

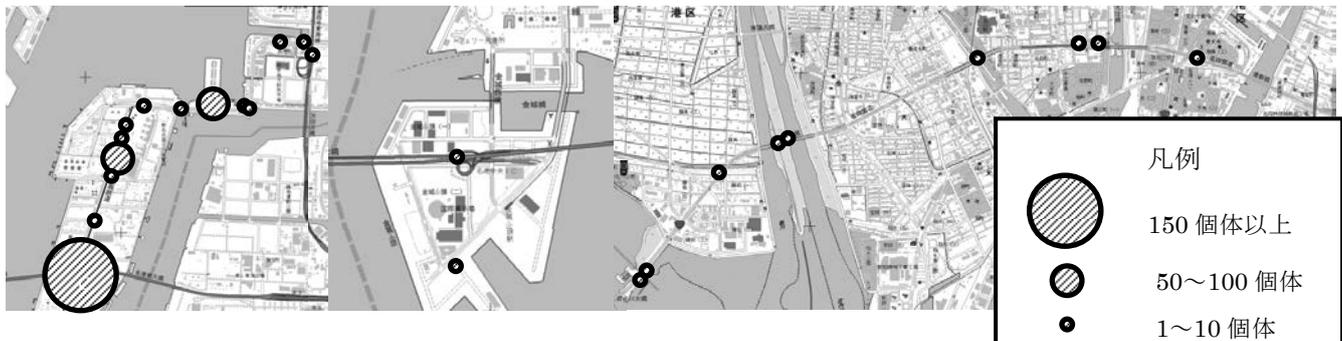


図2. 名古屋市内におけるセイヨウアブラナの分布
（左：セイヨウアブラナの陸揚げ地点周辺，右：国道23号線上）

福岡，名古屋，諏訪の大気エアロゾル中炭素の同位体組成

池盛文数，肥後隼人¹⁾，宮原裕一²⁾，中島大介³⁾，中村俊夫⁴⁾

- 1) 福岡市保健環境研究所，2) 信州大学山岳科学総合研究所，3) 国立環境研究所，
4) 名古屋大学年代測定総合研究センター

第2回同位体環境学シンポジウム（京都市）2013.2

1. はじめに

大気エアロゾルは，ヒトに対する健康影響や気候変動に関わる因子の一つと考えられており，その環境動態が注目されている．近年，同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められる中で，炭素の安定同位体 ^{13}C や放射性同位体 ^{14}C をマーカーとして用いたエアロゾル中の炭素の研究が行われている． ^{13}C により，C3，C4 植物由来の炭素の区別や，黄砂の影響，また大陸から輸送された石炭燃焼由来の炭素¹⁾の影響を知ることができる．また ^{14}C により，化石燃料由来とバイオマス由来の配合比を推定できる．今回，福岡，名古屋，諏訪において採取した大気粉じんについて，炭素同位体を用いてその起源や大陸輸送の影響を考察したので報告する．

2. 方法

サンプルは，ハイボリュームエアサンプラーを用い，流速 700L/min で石英繊維ろ紙（PALL 社製：PALLFLEX 2500QAT-UP）に捕集した．採取は 2011 年 6 月より行い，フィルターは 6～8 日ごとに交換した． $\delta^{13}\text{C}$ は安定同位体比質量分析計（Finnigan MAT252）を用いて測定した． $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は，タンデトロン加速器質量分析計（High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS）を用いて測定し，全炭素（TC）の pMC（% Modern Carbon）を得た．また，pMC から BC（Biomass-derived Carbon），FC（Fossil-fuel-derived Carbon）を計算した．

3. 結果

福岡，名古屋について，夏季（6/7-7/19），秋季（10/18-12/6），冬季（12/6-2/28），春季（2/28-4/3）に分類したところ，名古屋は pMC が冬季にわずかに減少（夏季 49.0→冬季 46.2）し， $\delta^{13}\text{C}$ は変わらなかった（夏季-25.3→冬季-25.4）．福岡は pMC が冬季に大きく減少（夏季 60.2→冬季 50.5）し， $\delta^{13}\text{C}$ は冬季に大きくなった（夏季-25.2→冬季-24.4）．中国産石炭の $\delta^{13}\text{C}$ は-23.7‰²⁾と報告されており，大陸に近い福岡は，暖房期に石炭を使用する中国からの石炭燃焼由来炭素の輸送の影響をより強く受け， $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなったことが示唆される．また，石炭燃焼由来炭素輸送の影響により pMC が冬季に大きく減少したことが考えられる．春季に関しては，花粉の影響が大きく，特に ^{14}C に関して大陸からの輸送を議論するのは難しかった．

4. 参考文献

- 1) Kawashima et al. Atmos. Environ. 46 568-579 (2012)
2) 須藤ら．第 53 回大気環境学会年会. p315

2011年2月上旬に観測された 広域的な PM_{2.5} 高濃度エピソード

山神真紀子

都市大気の PM_{2.5} 研究会講演会（名古屋市）2013.3

1. はじめに

PM_{2.5}の広域の実態把握と発生源寄与率および越境汚染寄与率の定量的評価を行うため、全国の地方環境研究所（54自治体）と国立環境研究所で共同研究を実施している。その中で、2011年2月4日から7日にかけて国内の広範囲で観測されたPM_{2.5}高濃度事例について共同で解析を行った。

2. 方法

PM_{2.5}の成分データは、埼玉と名古屋の各自治体が測定した値と、環境省による平成22年度微小粒子状物質曝露影響実測調査の札幌、仙台、茨城、新潟、岡山、宮崎の6地点、計8地点のイオン成分および炭素成分の値を用いた。成分分析用の試料採取は1日単位で行い、2011年2月1日から8日までの結果を用いた。

3. 結果と考察

2011年2月1日から8日までの4地点における、フィルター採取したPM_{2.5}質量濃度の変動とPM_{2.5}の成分組成の変動を図1に示す。PM_{2.5}の成分組成は、西日本の宮崎、岡山では高濃度時とその前後で変動がほとんどない。一方、名古屋、埼玉では、PM_{2.5}質量濃度の上昇に伴って、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの成分比率が上昇していた。

PM_{2.5}中の硝酸イオンと硫酸イオンとの関係を図2に示す。越境汚染が支配的な2月7日（期間③）は、宮崎でPM_{2.5}濃度が最も高く、東に行くほど濃度が低下する傾向が見られ、PM_{2.5}中の硫酸イオンも同様の傾向を示した。NO₃⁻/SO₄²⁻比は平均0.22となり、どの地点もほぼ一定の値であった。一方、大規模な越境汚染が確認された期間の前後（期間A）においては、ほぼ都市汚染のみと推定されるが、関東のNO₃⁻/SO₄²⁻比は平均1.3と最も高くなった。また、2月4～6日（期間①②）のように国内の都市大気汚染の影響が強い関東ではNO₃⁻/SO₄²⁻比は高く、その他の地域は宮崎と関東の中間の値であった。

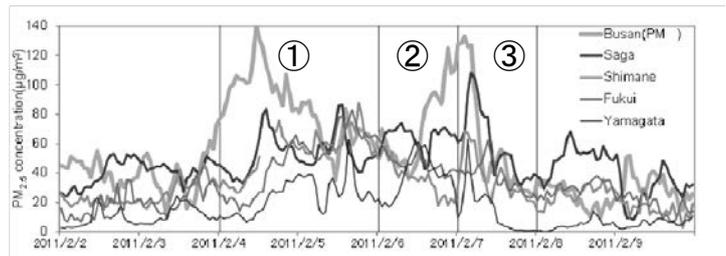


図1 PM_{2.5}の濃度変動

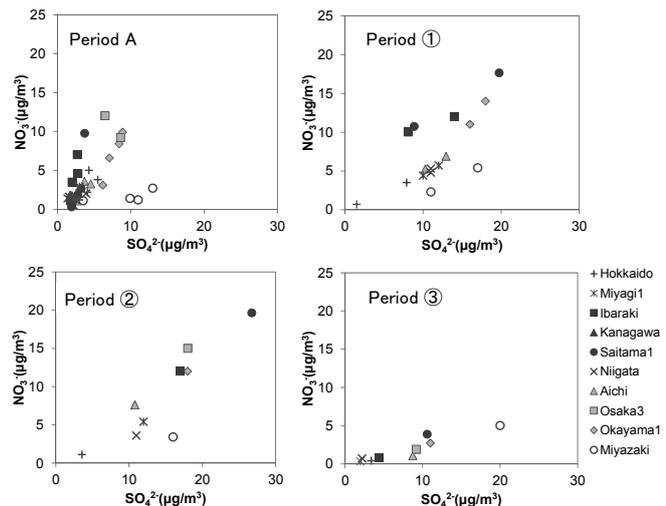


図2 硝酸/硫酸比と高濃度発生要因の関係

名古屋市における生鮮食品のライフサイクルにおける

温室効果ガス排出量の推計

中島寛則

第8回日本LCA学会研究発表会（滋賀県）2013.3

1. はじめに

野菜や果物といった青果物をはじめとした生鮮食品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。本研究では、青果物や水産物、肉類などの生鮮食品について、名古屋市中央卸売市場の入荷量から生産・輸送段階のGHG排出量を算出し、その結果に基づき名古屋市全体での排出量について推計を行ったので、その結果について報告する。

2. 方法

野菜14品目、果物11品目、水産物11品目および生肉類2品目について、名古屋市中央卸売市場年報より、平成21~23年の月別および年間入荷量を算出し、各品目における排出原単位を乗じることにより、年間GHG排出量を算出した。また算出した年間GHG排出量に対し、名古屋市全体での消費量を名古屋市中央卸売市場への入荷量の75%と仮定して、名古屋市全体でのGHG排出量を推計した。

3. 結果

野菜14品目および果物11品目の生産段階及び輸送段階におけるGHG排出量について、図1に示す。単位はGHG排出量をCO₂で換算したCO_{2eq}を用いた。

この結果、野菜、果物いずれにおいても、加温栽培の品目では生産段階のGHG排出量が大部分をしめており、輸送段階の寄与が10%以下と、相対的に小さくなったのに対し、露地栽培の品目では、生産地に依りて、玉ねぎやばいしよなど、輸送段階の排出量が一定の割合を占める品目も見受けられた。

水産物ではマグロなど遠洋漁業で生産される品目で、肉類では牛肉の方が豚肉よりもGHG排出量大きい結果となった。水産物、生肉類いずれも生産段階でのGHG排出が大部分をしめる結果となった。

以上の結果をもとに、今回推計した品目全体での名古屋市での排出量を推計した結果、野菜18万tCO_{2eq}、果物13万tCO_{2eq}、水産物33万tCO_{2eq}、肉類40万tCO_{2eq}となり、肉類がもっともGHG排出量大きい結果となった。

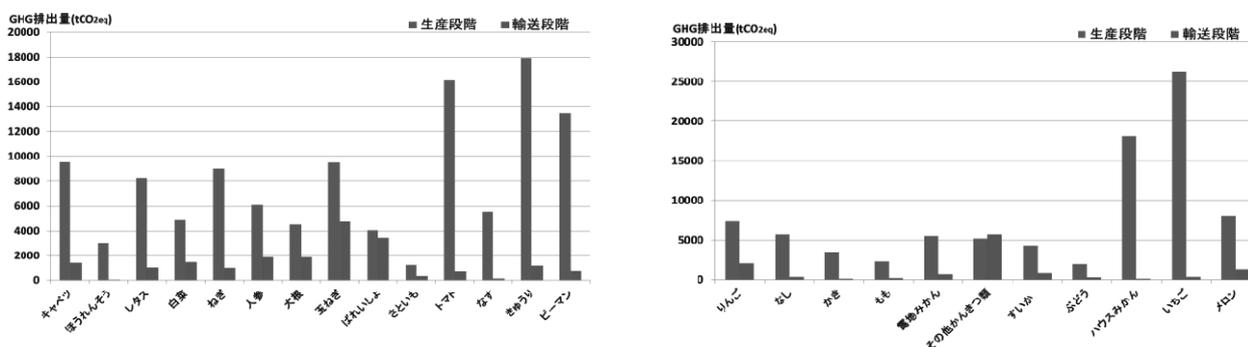


図1 野菜・果物におけるGHG排出量

Ceriodaphnia dubia を用いたミジンコ繁殖阻害試験と

ミジンコ急性遊泳阻害試験の結果の比較

長谷川 絵理, 西 史江, 岡村 祐里子, 山守 英朋
第 47 回日本水環境学会年会 (大阪市) 2013.3

1. はじめに

甲殻類を使用した毒性試験では, 一般的にオオミジンコを使用したものが多いが, 小型のニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) は, 生活史が短いため試験期間の短縮化が可能となること, 毒性への感度がより高いことなどから, 日本版の WET (Whole Effluence Toxicity) 試験でもこの種の使用が検討されている。

また, 生物の生死で毒性を判断する急性毒性試験ではなく, 生物が繁殖し次世代まで生き続けることができるかを見る慢性毒性試験は, より低濃度の毒性影響を評価できると期待されている。しかし, 慢性試験は試験期間が長いので, 最適な試験濃度の設定が重要である。そこで, 今回ニセネコゼミジンコを使用し, 慢性毒性試験と急性毒性試験の結果を比較した。また, 急性毒性値から慢性試験の設定濃度の推定をし, 試験の簡略化を検討した。

2. 方法

1) 既存データからの急性慢性毒性比(ACR)の推定: 米国環境保護庁(U.S.EPA)が公開している ECOTOX データベースにて, 重金属の毒性値を検索した。急性毒性試験結果は, 急性遊泳阻害試験の EC50, 急性致死毒性試験の LC50 を用い, 慢性毒性試験結果は, 繁殖毒性試験の最大無影響濃度(NOEC)を用いた。これらの毒性値より, ACR を算出した。

2) 慢性毒性試験の最適濃度区設定方法の検討: ACR 値を参考として, 急性毒性試験結果から慢性毒性試験の最適濃度区を設定するに当たり, 急性毒性値をどの濃度区に設定すると, 一度の試験で NOEC が得られるかについて検討した。

3) 最適濃度区設定方法の検証: 2)での最適濃度区設定方法に従い, 繁殖毒性試験の濃度区を設定した場合, NOEC が得られるか検証した。検証には, データベース上で, 急性毒性値のみ報告され, 慢性毒性値が報告されていないものを対象に行った。検証試験として, ミジンコ急性遊泳阻害試験は OECD テストガイドライン 202 に従い, 試験期間は 48 時間, 試験濃度区は 6 公比 2 で行い, EC50 を算出した。ミジンコ繁殖阻害試験は OECD テストガイドライン 211 に準拠し, 試験期間は 7~8 日間, 試験濃度区は 6 公比 2 で行い, NOEC を算出した。

3. 結果

1) 今回検討した 6 種の重金属の毒性値から, ACR を求めた結果, 銅:6.9, クロム:9.6, 銀:10.5, タリウム:6.0, 亜鉛:8.3 となった。クライテリア報告書¹⁾によると, 淡水域の水生生物に対するこれらの重金属の ACR は 1~10 の範囲内でありニセネコゼミジンコでも同様の傾向が見られた。

2) 慢性毒性試験の濃度区設定の際に, 6 つの濃度区を作成し, 急性毒性値を最高濃度区に設定すると, 一度の試験で NOEC を算出することができると考えられる。ただし, 試験濃度を公比 2 で行うため, ACR 値が 16 以下であることが必要となってくる。

3) この仮定を, 銅を用いて試験を行い検証した。結果を図 1 に示す。銅の急性毒性値が 44 $\mu\text{g/L}$, NOEC が 10 $\mu\text{g/L}$ であり, NOEC を得ることができた。今後は, データベースに EC50 があり, NOEC が認められない重金属を中心に試験を行い, 仮定の検証を行うとともに, 慢性毒性データを収集していきたい。

参考文献

1) Host GE, et al:PB, 93~154714(1993)

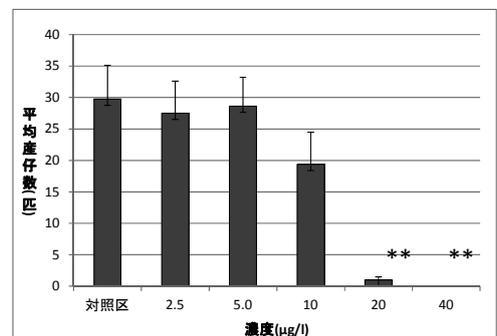


図 1 銅を用いたミジンコ繁殖阻害試験結果

**=1%で対照区との有意差あり

Sulfate Aerosol as a Potential Transport Medium of Radiocesium from the Fukushima Nuclear Accident

Naoki Kaneyasu¹⁾, Hideo Ohashi²⁾, Fumie Suzuki²⁾, Tomoaki Okuda³⁾, Fumikazu Ikemori

1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

2) Tokyo University of Marine Science and Technology, 3) Keio University

Environmental Science and Technology 46(11), 5720-5726 (2012)

福島第一原子力発電所事故後に放射性セシウムを含む大気エアロゾルの粒径分布を測定し、大気中で放射性セシウムを輸送しているもの（担体）が硫酸塩エアロゾルである可能性が大きいことを見出した。事故により大気中に放出された放射性セシウムの大気中での存在形態を調べるため、産総研つくばセンターにおいて、2011年4月28日より大気エアロゾルをサイズ別に分級して捕集し、放射性セシウム ^{134}Cs や ^{137}Cs を含む粒子の粒径分布と大気エアロゾルの主要成分の粒径分布を測定した。両者の比較により、放射性セシウムは硫酸塩エアロゾル中に含まれた形態で大気中を輸送されている可能性が高いことが分かった。これにより、今後の物質輸送モデルによる放射性物質の輸送計算の精度向上が図られ、今回の原子力発電所事故による放射性物質の輸送・拡散・地表面への沈着の実態解明がより進展することが期待される。

Analysis of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air

Takeshi Ohura¹⁾, Yuta Kamiya¹⁾, Fumikazu Ikemori, Tsutoshi Imanaka²⁾, Masanori Ando³⁾

1) Meijo University, 2) GL Sciences Inc., 3) Musashino University

In Air Quality-New Perspective (G. Lopez, B. Valdez & M. Schorr, Eds.), InTech, pp
313-326, (2012)

The study on halogenated PAHs in the environment could be at the beginning stage. Here we note mainly about the analytical methods and environmental data of HPAHs that are still insufficiency in comparison of PAHs and dioxins. Therefore, the hazardous contributions of HPAHs in the environment have yet to be revealed. The concentrations of HPAHs in the air were middle range between dioxins and PAHs. Because the structures of HPAHs are combination of those of dioxins and PAHs, the production mechanism of HPAHs may be also follow to the characteristics of them. The ambient levels of HPAHs, therefore, could be middle range of them. This finding may be useful characteristic for environmental and risk monitoring of such hazardous aromatic compounds. That is, monitoring HPAHs in the environment may provide the levels of both dioxins and PAHs. The attempt may be also capable of adapting to the risk assessment.