### 2 学会等発表

### 2013-2015 年度における全国の PM2.5 高濃度分布

山神真紀子,橋本貴世<sup>1</sup>,熊谷貴美代<sup>2</sup>,寺本佳宏<sup>3</sup>,遠藤昌樹<sup>4</sup>,木下誠<sup>5</sup>, 中坪良平<sup>6</sup>,長谷川就一<sup>7</sup>,菅田誠治<sup>8</sup>

「香川県環境管理課,<sup>2</sup>群馬県衛生環境研究所,<sup>3</sup>三重県保健環境研究所, 4山形県環境科学研究センター,<sup>5</sup>福岡市南区保健福祉センター,<sup>6</sup>兵庫県環境研究センター,<sup>7</sup>埼玉県環境科学国際センター,<sup>8</sup>国立研究開発法人国立環境研究所

第57回大気環境学会年会(札幌市)2016年9月

#### 【はじめに】

常時監視における PM2.5 成分測定の調査期間は各季節 14 日間であるが、その期間以外に発生する高濃度事例は、PM2.5 の成分がわからないため高濃度要因の解析が容易ではない。そこで、常時監視期間以外に発生する高濃度事例に対応するため、2013 年度から複数の PM2.5 予測サイト(SPRINTERS, VENUS)の高濃度情報を共有して参加機関で同期サンプリングを行った。観測地点のうち複数地点で PM2.5 の日平均値が 35 μg/m3 を超えた高濃度事例について成分分析を実施し要因解析を行った。今回、それらの結果を取りまとめた。

#### 【方法】

PM2.5 の採取方法及び分析方法は環境省マニュアルに従った。

#### 【結果と考察】

解析した 2013~2014 年度の高濃度事例の一覧を表に示す。越境汚染の影響が大きい高濃度事例では  $SO_4^2$ -が高くなる傾向があり、 $SO_4^2$ -濃度は広い範囲でほぼ一致していることが分かった。地域汚染の影響が大きい事例では硝酸イオン  $(NO_3^-)$  が高くなる傾向があり、特に関東や瀬戸内で高濃度となった。越境汚染の後に地域汚染が見られる複合汚染により、注意喚起レベルにまで PM2.5 濃度が上昇する現象が 2014 年 2 月と 3 月に見られた。黄砂飛来時に高濃度となる事例では、土壌性の元素(カルシウム、アルミニウム、鉄、チタン等)が通常よりも高濃度となるが、硫酸塩の寄与が最も高いことが分かった。シベリア森林火災の事例では有機炭素 (OC) とレボグルコサンが顕著に高濃度となり、バイオマス燃焼による影響を見られた。

期間	常時監視 総局数	35µg/m <sup>3</sup> 超 局数	特に高い地域	高濃度になった成分	汚染タイプ
2013年8月9~11日	469	370	瀬戸内、関東、東北	硫酸塩、瀬戸内で硝酸塩	越境污染+地域污染
2013年9月12~14日	465	120	瀬戸内	硫酸塩、バナジウム	地域汚染
2014年2月25~27日	470	384	北陸、瀬戸内、関東	西日本で硫酸塩、瀬戸内・関東で硝酸塩	越境污染+地域污染
2014年3月16~18日	464	203	瀬戸内、近畿、東海	西日本で硫酸塩、瀬戸内・東海で硝酸塩	越境汚染+地域汚染
2014年4月16~18日	546	280	北陸、東海	硫酸塩、瀬戸内・北陸・関東で硝酸塩、関東で有機炭素	越境污染+地域污染
2014年5月27日~6月4日	564	511	九州~東北	土壌性元素、硫酸塩、関東で硝酸塩	越境(黄砂)+地域汚染
2014年7月23~26日	569	118	関東	硫酸塩、有機炭素	地域汚染
2014年7月28~30日	565	26	東北	有機炭素、レボグルコサン	越境(シベリア森林火災)
2015年3月22日	544	137	九州	土壌性元素、硫酸塩	越境(黄砂)

表 2013~2014年度の高濃度事例の概要

# 一般環境における元素状炭素濃度の経年変化と自動車排出ガス規制

山神 真紀子, 池盛 文数

第 57 回大気環境学会年会(札幌市) 2016 年 9 月 全国大気汚染防止連絡協議会第 62 回全国大会(鹿児島市) 2016 年 11 月

#### 1 はじめに

名古屋市では、一般環境の1地点で2003年度から現在までPM2.5の通年観測を行っている。PM2.5濃度はこの間、低下傾向を示している。PM2.5の主要成分である元素状炭素(EC)は、化石燃料などの炭化水素が不完全燃焼すると生成する物質で、自動車排出粒子の指標成分として測定されてきた。このEC濃度と、自動車排出ガス規制や交通量の変化による自動車排出ガスに由来する粒子排出量との関連について検討を行った。

#### 2 方法

PM2.5 の採取地点は、名古屋市南部に位置し、東西に延びる国道 23 号の北側 110m にある名古屋市環境科学調査センターである。PM2.5 は流速 16.7 L/min で 23.5~24 時間捕集した。年間約 200~350 日間捕集した。炭素成分は、石英繊維フィルターに捕集した PM2.5 試料を熱分離光学補正法により分析した。

#### 3 結果と考察

EC 濃度は 2003 年度の測定開始以降低下傾向にあり、平均濃度の低下とともに高濃度の EC も観測されにくくなっている。EC 濃度の年平均値は年々低下しているが、2010 年度以降は低下が緩やかになっている。PM2.5 濃度が前年度より上昇した年でも EC 濃度は下がり続けているのが特徴である。有機炭素 (OC) 濃度は EC 濃度と同様に年々低下していたが、EC とは異なり、2010 年度以降はほぼ横ばいで推移している。OC/EC 比は上昇傾向にあり、2003 年度の 1.1 から 2015 年度は 2.9 となった。

自動車 NOx・PM 法により、排出基準を満たしていない車は 2002 年 10 月から随時名古屋市全域を含む対策地域で登録することができなくなった。そのため、名古屋市内の規制別保有台数割合は、年が進むにつれて新しい規制年次に対応した車に入れ替わっている。

そこで、自動車交通環境影響総合調査報告書による愛知県内における自動車由来の粒子状物質排出量と EC 濃度年平均値を比較した。その結果、自動車排出ガス由来の粒子状物質と EC 濃度には相関関係が見られ、自動車排出ガス規制が EC 濃度の低下に寄与したことが推定された。

【謝辞】本研究は、環境省の環境研究総合推進費(5-1604)により実施した。

# 食料品の購買による CO<sub>2</sub>排出量の傾向と削減策に関する一考察中島寛則、大野降史

#### 第12回日本LCA 学会研究発表会(つくば市)2017年3月

#### 1. はじめに

環境教育については、電池など身近な製品を利用した教材を作成し学校での授業などが行われてきた例が報告されており、グループワーク等を通してみずから考えることが環境意識の向上に役立つと考えられている.

そこで今回,消費者に対し食料品の購買行動時における環境意識の向上を目的として,高校生以上の市民約20名を募集し,買い物時のレシートの内容から食料品のCO<sub>2</sub>排出量計算を自ら行う講座を実施した.

その結果から、食料品の購買行動の傾向と CO<sub>2</sub>排出量および CO<sub>2</sub>排出削減策について考察を行ったので、その結果について報告する。また講座実施時にアンケートを行ったので、その結果についても合わせて報告する。

#### 2. 講座の実施方法

環境教育の講座は平成 28 年 11 月 12 日(土)に実施した. 受講者は 16 名であった. 24 枚分の生鮮食品購買時のレシートについて,食料品の  $CO_2$ 排出量を算出した. レシートによる計算の前に LCA について教材を用いて 30 分の講義を行った. 講座の受講前後に,環境意識の変化等についてアンケートを行った.

 $CO_2$ 排出量の計算方法は、こちらが用意した  $CO_2$ 排出係数一覧表の品目にレシートの品目をあてはめ、その品目の排出係数に、レシートに記載されている金額を乗じるだけの単純なものである。

#### 3. 結果と考察

#### CO2排出量算出結果に基づく考察

次に、今回の講座で  $CO_2$  排出量を算出した結果について下表及び下図に示す. 1 レシートあたりの品目数は 2~23 品目であった。 3EID の分類で分けると、最も多く購入した品目は酪農品の 22 であり、2 番目に多く購入した品目はパン類の 20 であった。レシートあたりの  $CO_2$  排出量は 0.64~ $18.1 kg <math>CO_2$  であり、平均では  $4.58 kg CO_2$  であった。また、購入品目数が多いほど  $CO_2$  排出量も大きくなる傾向にあったが、レシー20 とレシート 23 のように、合計金額の差に対して  $CO_2$  排出量の差に大きな開きがある場合も認められた。レシート 23 では金額あたりの  $CO_2$  排出量の多い、遠洋漁業で生産された水産物を多く購入したため、 $CO_2$  排出量が大きくなったと考えられる。

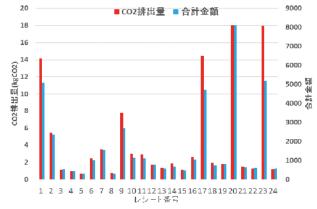
#### 4. まとめと今後の課題

消費者の買い物時のレシートから食料品の CO<sub>2</sub>排出量計算を自ら行う講座を実施し、食料品の購買行動の傾向と CO<sub>2</sub>排出量の算出を行った。また同時に受講者の購買行動等についてアンケートを行った。

その結果、水産品を購買することで CO<sub>2</sub> 排出量が大きくなる傾向があった。またアンケート結果からは、LCA や CFP の知名度がほとんどないことがわかった。

以上より、食料品購買時の $CO_2$ 排出量を削減するためには、今回のような講座を数多く開き消費者に対し、意識の向上を促すことや、CFP 商品の普及により消費者が普段から $CO_2$ 排出量の情報を目にする機会が増えることが重要だと考えられる.

レシート枚数		24
レシート入手期間	9月~11月	
	最大	23
1レシートあたり購入品目数	平均	7.6
	最小	2
最も購入数の多い品目	品目名	酪農品
取り網八数の多い。旧日	購入数	22
2番目に購入数の多い品目	品目名	パン類
2银日に購入数の多い面日	購入数	20
レシートあたりCO2排出量	最大	18.1
(kgCO2)	平均	4.58
(NgOOZ)	最小	0.64



CO2排出量算出結果まとめ

# 名古屋における PM2.5 中ブラウンカーボンの 光吸収特性の季節変動

池盛文数,長谷川 瞳,中島寬則,中山智喜<sup>1</sup>,浅川大地<sup>2</sup>,齊藤伸治<sup>3</sup>,菅田誠治<sup>4</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学宇宙地球環境研究所,<sup>2</sup>大阪市環境科学研究所, <sup>3</sup>東京都環境科学研究所,<sup>4</sup>国立環境研究所

第33回エアロゾル科学・技術研究討論会(堺市)2016年8月

#### 1. はじめに

近年,有機エアロゾルの一部が光を吸収することが報告されており,気候変動の観点から注目されている.このような光を吸収する有機炭素 (Organic Carbon: OC) を総じてブラウンカーボン (Brown carbon: BrC) と呼ぶ. IPCC の報告では、地球温暖化に対する大気エアロゾル寄与の誤差が大きいことが報告されているため、BrC の発生源や大気中の挙動に関する研究は非常に重要であると考えられる.またフィルターで捕集した粒子の吸光度は、PMF 解析の際に、二次生成やバイオマス燃焼など発生源の指標としても用いられている.しかし、国内では BrC に関する研究例が少ないのが現状である.そこで本研究では、名古屋で捕集した PM2.5 について、BrC の光吸収特性の季節変動とその主要要因について解析を行ったので、報告する.

#### 2. 方法

PM2.5 は市内 2 地点(名古屋市環境科学調査センター: NGYC (一般環境), 元塩公園: MTS (自排局))で、FRM 準拠の LV サンプラーを用いて 4-8 日の捕集を約一年間行った。捕集は 2011 年 4 月から可能な限り継続して行っている。上記 2 地点を対象に、イオンクロマトグラフ法によりシュウ酸イオン を含むイオン成分、TOC計 (Shimadzu)により水溶性有機炭素 (Water-soluble organic carbon: WSOC)を測定した。また、熱光学式炭素分析計 (Sunset)を用い、IMPROVEプロトコルにより OC、元素状炭素 (Elemental Carbon: EC)を測定した。レボグルコサンは IC-MS により測定した。また、2011 年 4 月から 2012 年 3 月の一年分について、紫外可視分光光度計 (Shimadzu)を用いて、水抽出液の 200-700nm の吸収スペクトルを測定した。

#### 3. 結果と考察

成分測定の結果,市内 2 地点において、WSOC とレボグルコサンについては、地点差が小さく、変動が類似していた.一方、非水溶性有機炭素(Water-insoluble organic carbon: WISOC)や EC は、地点間の差が比較的大きかった.この結果より、特に WISOC と EC は移動発生源の影響を強く受けていることが示唆された.

続いて、2 地点の PM2.5 水抽出液の 360-370 nm における吸光係数の平均値(b(365 nm)) とその変動に関しては、秋に若干違いがあるものの、類似しており、秋に高くなる傾向が見られた。質量吸収断面積(mass absorption efficiency: MAE(365 nm)) に関しては、夏に NGYC が高い傾向が見られたが、その他の季節には大きな差は見られなかった。これらの結果から、水抽出物の BrC については、道路沿道からの影響は小さいことが示唆された。

BrC の発生源について解析するため、NGYC のサンプルについて、b(365 nm)と有機マーカの相関を季節別に調べた。その結果、b(365 nm)とシュウ酸は、夏(2011/6-8 月)に強い相関(r=0.92, n=13)がみられた。また、b(365 nm)とレボグルコサンについては、夏以外の季節に相関があり、特に冬の相関(r=0.94, n=13)が強かった。これらの結果から、水溶性の BrC の発生源については、夏は二次生成、他の季節はバイオマス燃焼の寄与が重要であることが示唆され、季節性のある発生源の影響を大きく受けていると考えられる。

# 国内大都市の PM2.5 高濃度時における有機成分の特徴

池盛文数,西村理恵<sup>1</sup>,齊藤伸治<sup>2</sup>,秋山雅行<sup>3</sup>,山本重一<sup>4</sup>,菅田誠治<sup>5</sup>
<sup>1</sup>大阪府立環境農林水産総合研究所,<sup>2</sup>東京都環境科学研究所,
<sup>3</sup>北海道立総合研究機構環境科学研究センター,<sup>4</sup>福岡県保健環境研究所,
<sup>5</sup>国立環境研究所

第57回大気環境学会年会(札幌市)2016年9月

#### 1. はじめに

国内では、2009年に PM2.5 の質量濃度について環境基準が定められ、自治体では成分分析を行っている。その中で、PM2.5 に占める有機炭素(OC)の割合について、地域差があるものの硫酸イオンと並んで大きいことがわかってきた。しかし、OC の発生源は直接排出される一次排出および、大気中での二次生成があり、起源についても、人為起源と自然起源があるため、その発生源解析は非常に難しい。近年、特定の発生源から排出される有機物(有機マーカー)が提唱されており、これらを測定することにより、OC の発生源について有益な情報を得ることができると考えられる。今回、特に OC の発生源が特に混在していると考えられる都市部において捕集した PM2.5 について、有機マーカーを測定し、比較したので報告する。

#### 2. 方法

PM2.5 の捕集は、福岡(福岡県保健環境研究所)、大阪(大阪府立環境農林水産総合研究所)、名古屋(名古屋市環境科学調査センター)、東京(東京都環境科学研究所)、北海道(北海道立総合研究機構環境科学研究センター)において行った。福岡はハイボリュームエアサンプラーに PM2.5 インパクターを取り付けて、その他の地点は FRM 準拠のローボリュームサンプラーで、基本 10 時交換の一日サンプリングを行った。捕集には石英ろ紙を使用した。成分分析は、炭素成分(炭素分析計)、有機酸を含むイオン成分(イオンクロマトグラフ)、水溶性有機炭素(TOC 計)、有機マーカー(シリル化誘導体化法 GCMS)について測定を行った。有機マーカーは、バイオマス燃焼の指標としてレボグルコサンを含む無水糖、人為起源 VOC の二次生成の指標としてフタル酸など、多成分分析を行った。

#### 3. 結果と考察

試料の捕集は 2015 年 1 月から可能な限り毎日続けており、高濃度を観測した期間を測定対象としている. 今回は測定対象期間を、2015 年 4 月 21 日~4 月 30 日とした. なお北海道については、4 月 24 日から三日間連続、28 日から連続二日間捕集しているため、試料数が 7 である. その他の地点は試料数が 10 である. レボグルコサンの濃度の日推移は都市によって異なっており、広域汚染ではなく、各都市内や近傍の影響を強く受けていると考えられる. また 10 日間の平均濃度は、福岡 (31.4  $\mu$ g/m³)、大阪 (18.9  $\mu$ g/m³)、名古屋 (17.3  $\mu$ g/m³)、東京 (16.8  $\mu$ g/m³)、北海道 (33.1  $\mu$ g/m³) であり、北海道や福岡が高かった. 続いて、フタル酸濃度についても、各都市の日推移は異なっており、またレボグルコサンの変動とも異なっていた。各都市における、フタル酸の十日間の平均濃度は、福岡 (2.9  $\mu$ g/m³)、大阪 (3.4  $\mu$ g/m³)、名古屋 (3.3  $\mu$ g/m³)、東京 (3.2  $\mu$ g/m³)、北海道(5.0  $\mu$ g/m³)であり、北海道で高く、その他の都市はそれほど大きな差が見られなかった。発表では、夏の高濃度事例についても発表する.また WSOC や他の有機マーカーについても結果を発表する予定である.

【謝辞】本研究は国立環境所と地方環境研究所によるⅡ型共同研究として、また一部を、環境省の環境研究総合推進費(5-1604)により実施した。

# 名古屋市の冬季における PM2.5 質量濃度 および有機物の時間変動

池盛文数,久恒邦裕,山神真紀子,青山知由,高柳聡子,長田和雄<sup>1</sup> <sup>1</sup>名古屋大学大学院環境学研究科

第57回大気環境学会年会(札幌市)2016年9月

#### 1. はじめに

PM2.5 の主要成分として炭素成分が挙げられる. 炭素成分は,有機炭素 (OC) と元素状炭素 (EC) に分類されることが多い. 名古屋市における OC の特徴の一つとして,特に秋季,冬季の PM2.5 高濃度時に,PM2.5 に対する OC の割合が上昇することが挙げられる. しかし,OC の発生源は多岐にわたるため,どのような発生源がOC や PM2.5 の濃度上昇に寄与しているのかよくわかっていない. また,これらの季節においては,気象条件がPM2.5 高濃度を引き起こす要因として挙げられる. これらは日内変動が大きいと考えられ,高濃度要因解析のためには,より短い時間スケールでの観測が必要であると考えられる. そこで,本研究では,冬季に PM2.5 質量濃度が上昇した事例について,三時間の時間分解能で,OC の発生源指標となる有機物(有機マーカー)を測定し,PM2.5 高濃度の要因を調べた.

#### 2. 方法

名古屋市内の常時監視測定局に設置された PM2.5 自動測定機のテープろ紙(FPM-377: 東亜 DKK)を用いて、有機物の測定を行った. 対象期間は、2015 年 12 月 9 日から 11 日の三日間とした. この期間、名古屋市内の PM2.5 は、複数の測定局において日平均で 30  $\mu$ g/m³ を超えるなど、PM2.5 は比較的高濃度であった. 有機マーカーは、三時間分のテープろ紙を一試料として、有機溶媒で超音波抽出した. 抽出液の一部を乾固後、有機物の水酸基やカルボキシル基をトリメチルシリル化し、GC/MS により有機マーカーを測定した. 測定した有機マーカーは、レボグルコサン(バイオマス燃焼)、ピノン酸(生物起源 VOC の二次生成)、フタル酸(人為起源 VOC の二次生成)、コハク酸(二次生成+一次燃焼)等である.

#### 3. 結果と考察

PM2.5 質量濃度は、12 月 9 日夜に 30  $\mu$ g/m³ 程度、12 月 10 日夜には 45  $\mu$ g/m³ を超えた。また風速は、PM2.5 質量濃度が高濃度である 12 月 10 日まで、2 m/s 以下と比較的緩やかであった。12 月 11 日になると、風速の上昇とともに PM2.5 質量濃度は低下した。これより、12 月 9 日、10 日は大気が滞留しやすい気象条件であり、11 日以降は強風により濃度が低下したと考えられる。

続いて、レボグルコサンとコハク酸は、PM2.5 と同じように 12 月 10 日の 19 時~21 時にピークトップとなる 濃度推移を示した. 特にレボグルコサンは、ピークトップ前後で 880, 840 ng/m³、ピークトップで 1250 ng/m³と、非常に高濃度であった. またフタル酸やピノン酸については、PM2.5 高濃度時に濃度上昇が見られるものの、レボグルコサン、コハク酸に比べるとそれは緩やかであった. これらの結果は、観測期間の PM2.5 高濃度に関して、バイオマス燃焼がより重要な発生源であることを示唆している. 今後、有機マーカーの時別測定を進め、PM2.5、OC や WSOC における発生源寄与解析、また空間分布について詳しく調べることにより、この事例を含め、秋季、冬季における濃尾平野の PM2.5 高濃度現象について知見を得ていきたい.

【謝辞】本研究は、環境省の環境研究総合推進費(5-1604)により実施した.

# 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

池盛文数,中坪良平<sup>1</sup>, 菊谷有希<sup>2</sup> <sup>1</sup>兵庫県環境研究センター,<sup>2</sup>奈良県環境政策課

第57回大気環境学会年会(札幌市)2016年9月

#### 1. はじめに

地方自治体では、微小粒子状物質(PM2.5)の成分分析ガイドライン(以下、ガイドライン、平成23年7月環境省水・大気環境局)に従い、PM2.5の成分測定を行っている。ガイドラインでは、PM2.5の発生源寄与割合を推計することが、成分分析の目的の一つとして挙げられている。発生源の寄与割合の推計によく用いられる方法として、PMF(Positive Matrix Factorization)や CMB(Chemical Mass Balance)が挙げられる。PMFに関しては、発生源の情報がなくても、成分濃度データがあれば寄与率の計算ができるという利点があるため、近年、報告例が多くなっている。今回、複数自治体において、各自治体のPM2.5 成分濃度データを用いてPMF解析を行い、抽出された因子プロファイルの特徴を考察したので、その結果を報告する。

#### 2. 方法

国内の 16 自治体において、2013 年度の PM2.5 常時監視成分測定結果を含むデータセットを作成し PMF 解析を行った。 PMF 解析には EPA PMF 5.0 を用いた。解析は、User Guide に準拠し行ったが、User Guide に明記されていない事項及び、PMF 解析に用いる成分や設定するパラメータ等、解析者に委ねられる部分については、ある程度統一し、解析者が異なることによる影響を極力低減するよう努めた。解析に用いた成分は、自治体により多少の違いはあるが、イオン(Na<sup>+</sup>、NH4<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO4<sup>2-</sup>、NO3<sup>-</sup>)、無機元素(Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb)、炭素(OC, EC)を基本とした。

#### 3. 結果と考察

解析結果の堅牢性を確認する Bootstrap run の結果について、解析に使用した試料数が多いほど指標成分が No となる数が少ない傾向が見られた. 特に、試料数が 300 を超えると、Bootstrap run の結果が安定する傾向があった. User Guide では試料数を 100 以上用いることを推奨している. しかし、今回用いた成分のデータセットにおいて解析結果の堅牢性を得るには、それ以上の試料数を用いる必要があることが示唆された. 抽出された因子について発生源の推定を行ったところ、硫酸塩(重油由来)(単独 17 地点)、硫酸塩(石炭由来)(単独 12 地点、複合 5 地点)、硝酸塩(単独 9 地点、複合 8 地点)、道路交通(単独 5 地点、複合 12 地点)は全ての地点で抽出された. また、土壌(単独 8 地点、複合 8 地点)は1 自治体を除いて抽出された. 海塩(単独 13 地点、複合 2 地点)については、内陸県を除いた地点で抽出された. 海塩が抽出されなかった地点は、海塩の指標として扱っているNa<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>のうち複数の成分が検出下限値以下であり解析に使用されなかった. 塩化物(単独 4 地点、複合 8 地点)については、Cl<sup>-</sup>を解析に使用していた 12 地点すべてで、単独もしくは硝酸塩との複合因子として抽出された. また、多くの地点で複数の発生源が混ざった因子が抽出された. 特徴として、土壌、道路交通、バイオマス燃焼、工業系粉じんなど、地域的汚染の要素が強い発生源が複合された因子として抽出されることが多かった. 特に、発生源が周囲に複数存在すると推定される土壌および道路交通が、他の発生源と複合した因子として抽出されることが多かった。また、硝酸塩と塩化物は、共に半揮発性の物理的性質を持つことから、上述したように、一つの因子として抽出されることが多かったと考えられる.

【謝辞】解析に参加していただいた自治体の皆様,多くのご助言をいただいた飯島明宏先生(高崎経済大学),岩本真二先生(日本環境衛生センター)に御礼申し上げます.

# 東海近畿北陸における寒冷期の PM2.5 中レボグルコサン濃度

池盛文数,中坪良平<sup>1</sup>,牧野雅英<sup>2</sup>,木戸瑞佳<sup>3</sup>,三田村徳子<sup>4</sup>, 浅野勝佳<sup>5</sup>,野中 卓<sup>6</sup>,西村理恵<sup>7</sup>,菅田誠治<sup>8</sup> 「兵庫県環境研究センター,<sup>2</sup>石川県保健環境センター, <sup>3</sup>富山県環境科学センター,<sup>4</sup>滋賀県琵琶湖環境科学研究センター, <sup>5</sup>奈良県景観・環境総合センター,<sup>6</sup>和歌山県環境衛生研究センター, <sup>7</sup>大阪府立環境農林水産総合研究所,<sup>8</sup>国立環境研究所

第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会(福井市)2017年1月

#### 1. はじめに

2009 年に PM2.5 質量濃度について環境基準が定められ、その主要成分や発生源を把握するため、地方自治体は PM2.5 の成分分析を行っている。その結果、地域差があるものの、PM2.5 に占める有機炭素(OC)の割合について、硫酸イオンと並んで大きいことがわかってきた。レボグルコサン(LEV)はセルロースの熱分解物であり、植物燃焼の指標として有用であることが報告されているが、野焼きが多いと考えられる郊外部のみならず、都市部においても比較的高濃度で検出される。特に植物燃焼の影響が大きいと考えられる寒冷期(秋季、冬季)において、都市、郊外を含む東海近畿北陸地方で捕集した PM2.5 中の LEV を測定し、その濃度および PM2.5 に対する植物燃焼の影響について地域間の比較を行った。

#### 2. 方法

PM2.5 試料は、主に 2014 年度の PM2.5 成分測定期間に、各地域で捕集した。主要成分(イオン、無機元素および炭素成分)は環境省の成分測定マニュアルに従い測定した。成分データは、神戸のデータを除き、環境省により公開されている。LEV について、大阪府内の 3 地点(泉大津市役所、淀川工科高校、聖賢小学校)は、水抽出液を用いて IC/MS により測定した。他の 10 地点については、有機溶媒で有機物の抽出を行い、GC/MS シリル誘導体化法により LEV 濃度を測定した。

Positive Matrix Factorization (PMF) により PM2.5 の発生源とその寄与率の推定を行った。PMF に用いた試料数は 361 である. 植物燃焼の寄与を切り分けるために、常時監視成分測定データにレボグルコサンを加え、モデルの最適化を行った。その結果、PM2.5 質量濃度を含め 19 成分を使用し、7 つの因子が抽出された。計算結果については、Bootstrap(BS)、Displacement (DISP)、BS-DISP を行い、計算結果の堅牢性を確認した。

#### 3. 結果と考察

各地点,各季節約2週間の観測ではあるが、すべての地点において、LEV 平均濃度は秋期が冬期よりも高い結果となった。特に、名都市部に比べ、郊外部において LEV 平均値が冬期に大きく減少する傾向が見られた。LEV 平均濃度は、秋期に豊岡市役所、天理、小杉太閤山、八幡中学校で、冬期に天理、八幡中学校で100ng/m³を超える高濃度であった。また観測期間で最高値は、2015年1月15日の天理で、555ng/m³であった。LEV/OC 比は、多くの観測地点で秋期と冬期において大きな差が見られなかったが、聖賢小学校や天理では冬期に上昇、輪島や小杉太閤山などの北陸地方は大きく減少する傾向が見られた。続いて、PMF解析により植物燃焼(BB)の寄与濃度は、八幡中学校、元塩公園、豊岡市役所、天理、小杉太閤山で特に大きく2μg/m3を超えた。PM2.5に対するBBの寄与率は、一番低い松任で9.2%、一番高い豊岡市役所では29%となった。今後は、発生源とともに都市間の気象、地形条件を含め今後詳しく解析していく必要がある。

【謝辞】本研究は国立環境所と地方環境研究所によるⅡ型共同研究として、また一部を、環境省の環境研究総合推進費(5-1604)により実施した.

# 気象要因を考慮したベイジアン因子分析による発生源解析

#### 久恒邦裕

#### 第57回大気環境学会年会(札幌市)2016年9月

#### 【はじめに】

PM2.5 の発生源を探る方法の一つに、Positive Matrix Factorization(以下、PMF)解析がある。PMF 解析は因子分析を応用した手法で、成分分析結果のみから発生源を推定できるので、広く利用されている。そのため、発生源の解釈や特徴などについて多くの知見が蓄積されており、様々に報告されている。因子として抽出された発生源は、本来であれば海塩や自動車などの具体的な発生源と結び付けられることが望ましい一方、一部では成分の熱力学的な特徴が因子として抽出されることがある。例えば、気温が高い時には硝酸イオンや塩化物イオンはサンプル中から揮発してしまう。そのため、解析対象のサンプルが異なる季節にわたる場合には、温度の影響を受けやすい成分が固有の因子として抽出されてしまうことがある。そのため、もし任意の発生源からのプロファイルに温度依存性の高い成分と温度依存性の低い成分が混在していた場合、そのプロファイルを PMF 解析によって単一の因子として抽出するのは、現段階の EPA-PMF 解析ソフト(ver.5.0)ではきわめて難しい。また、以前の報告において模擬サンプルを用いた際、PMF 解析は結果の再現性が高くなく他の因子分析手法の併用等を提案した  $^{11}$ 。以上のことから今回、EPA-PMF 解析ソフト以外の手法を用いて、成分ごとの温度依存性を考慮した因子分析を行い、発生源プロファイルの推定を行ったので報告する。【方法】

# データは、2014 年度の名古屋市における常時監視データ(市内 6 地点、期間: $5/8\sim5/21$ , $7/23\sim8/5$ , $10/22\sim11/4$ , $2015/1/21\sim2015/2/3$ )の、のべ336データを用いた。解析に使用した成分は、17 種類で Cl·, $NO_3$ ·, $NH_4$ ·, Na<sup>+</sup>, $SO_4$ <sup>2</sup>·, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, As, Pb を用いた。因子分析は以下の式を基本モデルとした。

$[Z] = [F] \times [A]$	eq.1
$X_{y,d} = 1 - (1 / (1 + exp((C1_y - T_d) * C2_y)))$	eq.2
$D_{y,d}_2 = D_{y,d} / X_{y,d}$	eq.3
$D_{v,d} 2 \sim \text{normal}(Z_{v,d}, \text{sigma}_v)$	eq.4

ここで、[]が付いた文字は行列を、それ以外の文字は個別の数字(パラメータ)を表す。eq.1 は一般的な因子分析の公式で[F]は因子負荷行列で個別の日および成分ごとの寄与率、[A]は因子得点行列でプロファイルのデータを表す。いずれも、含まれる数字は全て 0 以上の値をとる制約を課した。また[F]では、想定する因子ごとの列に対して、平均が 1 となるガンマ分布にしたがう制約を課した。eq.2 は温度の影響をロジスティック関数を参考に定義しており、 $X_{y,d}$  は成分 y の測定日 d における平均温度  $T_d$  に依存する関数で 0 から 1 の値をとる。C1 および C2 は物質に固有の定数を表す。今回、硝酸イオンおよび塩酸イオンについては温度による関数として各パラメータを推定し、そのほかの成分については  $X_{y,d}$  を 1 とした。 $D_{y,d}$  は成分 y の測定日 d における実測値、 $D_{y,d}$  2 は温度依存性を考慮して想定される観測予想値で、その関係を eq.3 で示した。 $D_{y,d}$  2 は eq.4 で、プロファイルデータと寄与率から得られる  $Z_{y,d}$  を平均とした、物質ごとに異なる標準偏差 sigmay で定義される正規分布に従って推定されるとした。上記モデルについて、各パラメータをモンテカルロサンプラーを用いて計算するために、ベイジアン因子分析を実行した。計算には統計ソフト R (ver. 3.1.0) とパッケージ rstan(ver. 2.9.0-3)を用いた。

#### 【結果】

上記モデルの因子分析の妥当性は、模擬データの再現テストを行い、良好なことを確認した。因子数の決定には、Widely Applicable Information Criterion(WAIC)を用いた。因子数を 5 から 16 まで変化させて計算したところ、因子数 14 で WAIC が最も低くなった。CI と Na+が集まった海塩と思われる因子や  $SO_4^2$ ,  $NH_4$ + および V で構成された石油燃焼と思われる因子などが抽出されたが、石油燃焼と推測される因子が 2 つ以上現れたり、帰属困難な因子なども現れた。因子数については、WAIC だけではなく因子の解釈可能性なども考慮しながら結果を考察する必要がある。他のパラメータについても、因子負荷等との関連を見て解析を行う。

【参考文献】 1) 久恒, 第 56 回大気環境学会年会要旨集, 323(2015)

# 道路交通騒音対策の騒音低減効果について <sup>桶田昌良</sup>

平成28年度全国環境研協議会騒音振動担当者会議(名古屋市)2016.11

#### 1 はじめに

名古屋市においては,道路交通騒音対策の一環として「低騒音舗装」,「遮音壁(低層,高層)」が市内の各路線で施工されている。本発表では,低騒音舗装である排水性舗装(DA舗装)についてその周波数特性と交通騒音低減効果の経年変化の調査結果を報告し,加えて低層遮音壁及び高層遮音壁の交通騒音低減効果の調査結果を報告する.

#### 2 各種道路交通騒音対策について

#### 2.1 低騒音舗装

低騒音舗装である DA 舗装は、本来、降雨時等の走行安全性の向上図るために施工され、その副次的な効果として交通騒音低減にも効果がある事が各方面で報告されている。 その構造は所定粒度の砕石にバインダー(アスファルト、樹脂)を組み合わせて通水性のある舗装を実現している。 この構造により通常の舗装に比べ音を吸収し騒音を低減する仕組みとなっている。低騒音舗装は、別名高機能舗装とも呼ばれている。

#### 2.2 遮音壁(低層、高層)

遮音壁には歩道と車道の境界付近に設置されている 1m程度の高さの低層遮音壁や側道と車道の境界付近に設置されている 5m~8m程度の高さの高層遮音壁がある.

#### 3 各種道路交通騒音対策の効果

#### 3.1 低騒音舗装

低騒音舗装である DA 舗装部走行時のレベルは,通常舗装の CO 舗装部に比べ  $3\sim4$ dB 低くなっていることがわかる. また,800Hz 以上の周波数帯域で  $2\sim8$ dB 程度低くなっている.

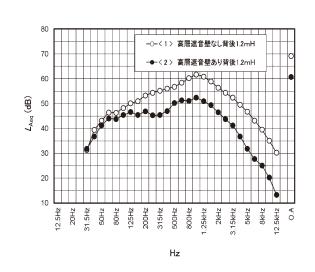
DA 舗装部走行時の騒音 ( $L_{Aeq}$ ) 経年変化をみると、 $1\sim2$ dB の増加がみられるが、施工後 8 年で通常舗装走行時に比べ約 2dB の低減効果を維持している傾向がみられる。 周波数は  $7\sim8$  年で 800Hz 以上の周波数帯域がやや低減量が減少しており、低減量が大きい 1kHz 付近では  $7\sim8$ dB の低減効果が  $1\sim3$ dB と減少している.

#### 3.2 低層遮音壁

地上高さ 1.2m地点では低層遮音壁の有無による差は約 1dB でその効果は比較的少ないようにみうけられる. 周波数では200~5kHz の周波数帯で1~2dB の効果がみられる. また,地上高さ 0.5m地点では低層遮音壁の効果は約 4dB となっている. 周波数では 200Hz 以上の周波数帯で効果がみられ,大きいところで 8dB 近くの効果がみられる.

#### 3.3 高層遮音壁

高層遮音壁の効果は約8dBでその構造上から低層遮音壁に比べて大きくなっている. 周波数では50Hz以上の周波数帯で効果がみられ,大きいところで15dB程度の効果がみられる.



( 高層遮音壁の有無による道路交通騒音の周波数スペクトル )

図1 各種道路交通騒音対策の効果例

# 重金属の定量とモデル分析による名古屋港の底質汚染への

# 流入河川の寄与率の推定

#### 山守英朋,朝日教智

#### 第51回日本水環境学会年会(熊本市)2017.3

#### 1. はじめに

名古屋市では、1980年以降,市内を流れる河川および名古屋港内の30地点において,底質中の重金属等の濃度を定期的に調査してきた。また,PM2.5<sup>1)</sup>,ダイオキシン<sup>2)</sup>や PCB<sup>3)</sup>の発生源解析にレセプターモデルを利用する解析法が行われ,発生源推定に効果を挙げている。本報告では,名古屋港の底質汚染の実態と起源を把握する目的で,ケミカルマスバランス法(CMB)を応用して,名古屋港に流入する河川の寄与率を推定した。

#### 2. 調査方法および解析方法

- 1) **試料採取地点の概要**: 試料採取地点は,図1のとおりで,1980年以降年1回 ~数年に1回の割合で採泥を行った。
- 2) 底質の採取および重金属等の定量方法: 試料採取は,エクマンバージ型採 泥器を用い行い,底質試験方法 4)に従い,試料調整・定量分析を行った。なお,

測定を実施した項目は,強熱減量,Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, T-Cr, As, Se, T-Hg, Sb, Mo であった。(ただし,Sb は 1997 年 以降,Mo は 1999 年以降のみ測定した。)

**3)** CMB **解析**: CMB 解析は,早狩らの文献 <sup>5)</sup>を参考に,花石 <sup>6)</sup> がウェブ上に公開している CMB8 のエクセルマクロ (CMB8J-ver2.03)を用いて行った。

#### 3. 解析結果および考察

1) 名古屋港内の採泥地点のグループ化:統計解析を実施するにあたって,各元素の分布を確認したところ,全ての元素で,対数正規分布に従った。したがって,定量値の自然

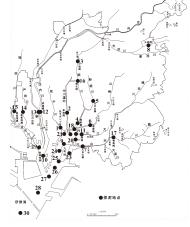


図1 試料採取地点

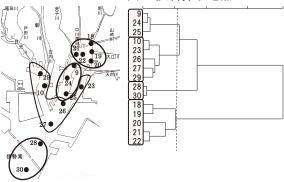


図2 名古屋港採泥地点クラスター分析の結果

対数を用い行うこととした。また,名古屋港内の調査地点における,各元素の分布パターン確認したところ,比較的組成が類似している地点が認められ,CMB解析を実施する際,多重共線性が懸念されたため,名古屋港内の地点を,クラスター分析により,グループ化を行った。グループ化に際しては,地理的な位置も考慮し行った。その結果,図2のように,No.18,19,20,21,22(名港1)とNo.9,24,25(名港2)とNo.10,23,26,27,29(名港3)とNo.28,30(名港4)とに分類した。

2) CMB 解析による河川の寄与率の推定:図3 に結果を示した。名港1 に都市河川が多く流れ込み,No18,19,20 のように,名港1 の重金属濃度は,他の名古屋港内の地点より大きい。しかし,名港1 の名港2 への寄与率は小さく,さらに,名港4 への寄与率も,非常に小さかった。今後は,各河川の流量データと比較し,データの検証を行う予定である。

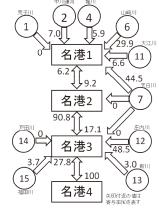


図3 名古屋港の CMB 解析結果

#### 参考文献 1) 中島ら,名古屋市環境科学研究所報,32,13-17(2002)

- 2) 加藤ら,宮城県保健環境センター年報,22,84-87(2004)
- 3) 村瀬ら,広島市衛研年報,30,74-79(2011)
- 4) 底質調査方法について,環水管第 120 号(1975 初版 2012 最新版)
- 5) 早狩ら,大気環境学会誌,36,39-45(2001)
- 6) 花石竜治, CMB 法解析マクロの紹介と頒布サイト, http://rhanaishi.world.coocan.jp/CMB.html

# 高分解能 GC/MS による名古屋市内産魚類中の

# 残留性有機汚染物質 (POPs) の濃度解析

長谷川 瞳,平生進吾,榊原 靖,岡村祐里子,大畑史江,近藤盛英, 荒川翔太,青山知由,萩野下 進<sup>1</sup>,新海義秋<sup>2</sup> (<sup>1</sup>元環境局地域環境対策課,<sup>2</sup>元環境局資源化推進室)

第76回分析化学討論会(岐阜市)2016.5

#### 1. はじめに

環境中での残留性が高いポリ塩化ビフェニル(PCB)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)等の残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)については、国際的に協調してその廃絶、削減等を行う必要から、2001年5月、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択された。こうした中、名古屋市では、定期的に市内の河川及び海域において魚類を採取し、含有する金属類やPOPs濃度を調査している。今回の発表では、本調査で採取した魚類中のPOPs濃度を測定し、解析を行った結果について報告する。

#### 2. 実験

本調査は、2014年7月から9月までの3ヶ月間サンプリングを行った。また、調査は、市内12箇所において採取した魚類を使用し、計26検体を得た。採取した魚類からの切り身を、ホモジナイズしたものを試料として用いた。 POPs 成分の分析については、溶媒抽出及び精製を行った。得られた試験液を高分解能GC/MSにより、クロルデン類、HCH類等のPOPs 成分の測定を行った。

#### 3. 結果および考察

すべての採取地点において、POPs が観測され、依然として魚類中に POPs の残留が認められるだけでなく、採取地点によって大きく濃度が異なることが明らかになった。さらに、これらの結果を基にして主成分分析を行なった結果、一部の地点で採取された魚類について、生態濃縮の傾向が大きく異なることがわかった。主成分負荷量の結果から、これらの傾向の違いは、主に各 POPs 濃度の多寡の他にヘプタクロル類の特異的な生態濃縮などにも起因していると考えられる。

#### 4. まとめ

すべての採取地点において、POPs が観測され、ほとんどの成分が依然として残留していることが認められた。また、 採取地点において生態濃縮に大きな差異が見られた。

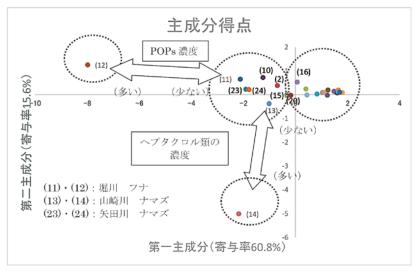


図 主成分分析結果

# 名古屋市水環境中のネオニコチノイド系農薬 および類似化合物の濃度分布

長谷川 瞳, 平生進吾

第 25 回環境化学討論会(新潟市) 2016.6

#### 1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、ニコチンと類似した化学構造を持つ殺 虫剤である。有害性が問題視される有機リン系農薬に替わり、1990 年代以降、日本でもその使用量は増えている(図1)。用途は、一般 家庭のガーデニング用から農業用、シロアリ駆除、ペットのシラミ・ノミ 取り、ゴキブリ駆除、スプレー殺虫剤、新築住宅の化学建材など広範 囲にわたり、現在、農薬として世界 100 カ国以上で販売されている。 一方で、ネオニコチノイド系農薬は、世界各国で発生しているミツバ チの大量死(蜂群崩壊症候群:Colony Collapse Disorder, CCD) の主な原因といわれており、EUをはじめとして、アメリカ、カナダ、中 国等で、その一部の使用が制限・禁止され始めている。また、ネオニ コチノイド系農薬は、神経伝達物質であるアセチルコリン受容体へ作 用することから、近年、野生生物やヒトの脳への影響、特に胎児・小児 など脆弱な発達中の脳への影響が懸念されている。

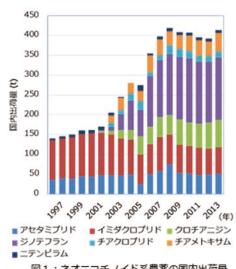


図1:ネオニコチノイド系農薬の国内出荷量

現在、日本でネオニコチノイド系農薬として登録されているものは7

種類あるが、その他に分子構造の類似性から、EUや諸外国では規制対象になっている物質がいくつか存在する。 本研究では、それらも含めて、ネオニコチノイド系農薬および類似化合物等を一斉に分析する方法を検討し、名古 屋市内の公共用水域およびため池で調査を行った。

#### 2. 調査対象および分析方法

分析対象物質は、現在、日本においてネオニコチノイド系農薬として登録されている 7 種類に加え、同様の影響 が懸念されているフィプロニル、エチプロール、フロニカミド、新規のネオニコチノイド系農薬であるスルホキサフロル、 およびニテンピラム、チアクロプリドの代謝物 3 種類である。 前処理は 200mL の環境水試料にサロゲートとして、アセ タミプリド-d3、イミダクロプリド-d4、クロチアニジン-d3、チアメトキサム-d4を 50ng 添加した後、固相抽出し、5 mL のメ タノールで溶出した。溶出液は続いて、活性炭カートリッジに通し、クリーンアップを行った。窒素吹きつけにより濃縮、 メタノールにより 1 mL に定容し、LC/MS/MS にて測定を行った。

#### 3. 結果および考察

ネオニコチノイド系農薬および類似化合物 14 種類について分析法の検討を行い、名古屋市内環境水中に存在 する対象物質を高感度で回収率よく分析することができた。

名古屋市内の水環境において実態調査を行ったところ、全ての地点からネオニコチノイド系農薬が検出された。 地点により検出された物質の種類は大きく異なったが、アセタミプリド、および、ジノテフランは全地点で検出された。 次いで、イミダクロプリド、チアクロプリド、クロチアニジンも検出頻度が高かった。新規のネオニコチノイド系農薬であ るスルホキサフロルについては全ての地点で不検出であった。ジノテフランやチアメトキサムは市内に高濃度地点が あるため、またフィプロニルは、ヒトに対する1日許容摂取量が0.0002mg/kgw/dayと非常に低いため、注目していく 必要があると思われる。名古屋市内では大型の公園・植物園などでもネオニコチノイド系農薬が使用されており、今 後も継続して調査していくことが重要であると考えられる。

### LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究(67)

長谷川 瞳, 平生進吾, 折原智明<sup>1</sup>, 葉澤やよい<sup>2</sup>, 八木正博<sup>3</sup>, 内藤宏孝<sup>4</sup>, 飛石和大<sup>5</sup>, 塚谷裕子<sup>5</sup>, 瀬戸遼也<sup>6</sup>, 鈴木 茂<sup>7</sup> (<sup>1</sup>札幌市衛研, <sup>2</sup>岩手県環保セ, <sup>3</sup>神戸市環保研, <sup>4</sup>愛知県環調セ, <sup>5</sup>福岡県保環研, <sup>6</sup>化評研, <sup>7</sup>中部大)

第 25 回環境化学討論会 (新潟市) 2016.6

#### 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(LC/MS)における検討等で得られた主な知見を取りまとめたものである。

#### 2. 調査対象および分析方法

LC/MS/MSによる底質試料中の1-アミノアントラキノンおよび2-アミノアントラキノンの分析の分析法を検討した。

#### 3. 結果および考察

[概要] 1-アミノアントラキノン(1-AAQ)および 2-アミノアントラキノン(2-AAQ)は、染料の中間体として使用されている 化学物質である。底質試料中に残留する 1-AAQ および 2-AAQ を LC/MS/MS で定量する方法について検討を行った。

[方法]底質試料は、アンモニア水を添加したメタノールを用いて、振とう・超音波抽出を行う。その後、一旦精製水へ混和させ、ジクロロメタンを用いて再抽出をし、ヘキサンへ転溶した後、シリカゲルカートリッジを用いてクリーンアップを行う(溶出溶媒:1-AAQ:10%アセトン/ヘキサン 10 mL、2-AAQ:25%アセトン/ヘキサン 10 mL)。メタノールへ転溶した後、LC/MS/MS-SRM 法で定量した。

[結果]各種検討の結果、本分析法における検出下限値 MDL は、1-AAQ 0.46 ng/g-wet、2-AAQ 0.79 ng/g-wet、定量下限値 MQL は 1-AAQ 1.2 ng/g-wet、2-AAQ 2.1 ng/g-wet であった。名古屋市内の底質を用いた添加回収試験(添加量 50ng)の回収率は有機物の多い底質で 1-AAQ 82.5%、2-AAQ 58.9%、有機物の少ない底質で 1-AAQ 89.5%、2-AAQ 85.3%であった。本法を用いて、名古屋市内の底質試料中の 1-AAQ および 2-AAQ を分析したところ、定量下限値以下であったが 1-AAQ および 2-AAQ が検出された。



図 環境試料測定結果 (港新橋底質)

# 名古屋市水環境中のネオニコチノイド系農薬 および類似化合物の濃度分布

長谷川瞳, 平生進吾

環境化学セミナー「環境化学物質と私たちのライフスタイル」(春日井市) 2016.10

#### 1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、ニコチンと類似した化学構造を持つ殺虫剤である。有害性が問題視される有機リン系 農薬に替わり、1990年代以降、日本でもその使用量は増えている。用途は、一般家庭のガーデニング用から農業用、 建材など広範囲にわたり、現在、農薬として世界 100 カ国以上で販売されている。一方で、ネオニコチノイド系農薬 は、世界各国で発生しているミツバチの大量死(蜂群崩壊症候群: Colony Collapse Disorder, CCD)の主な原因とい われており、EU をはじめとして、アメリカ、カナダ、中国等で、その一部の使用が制限・禁止され始めている。現在、 日本でネオニコチノイド系農薬として登録されているものは7種類あるが、その他に分子構造の類似性から、EU や 諸外国では規制対象になっている物質がいくつか存在する。本研究では、それらも含めて、ネオニコチノイド系農薬 および類似化合物を一斉に分析する方法を検討し、名古屋市内の公共用水域およびため池で調査を行った。

#### 2. 調査対象および分析方法

分析対象物質は、現在、日本においてネオニコチノイド系農薬として登録されている 7 種類に加え、同様の影響が懸念されているフィプロニル、エチプロール、フロニカミド、新規のネオニコチノイド系農薬であるスルホキサフロル、およびニテンピラム、チアクロプリドの代謝物 3 種類である。前処理は 200mL の環境水試料にサロゲートを添加した後、固相抽出し、5 mL のメタノールで溶出した。続いて、活性炭カートリッジに通しクリーンアップを行った。窒素吹きつけにより濃縮、メタノールにより 1 mL に定容し、LC/MS/MS にて測定を行った。

#### 3. 結果および考察

名古屋市内水環境中のネオニコチノイド系農薬および類似化合物等の濃度レベルを測定した。調査は2015年7月から2016年4月に、名古屋市内の公共用水域常時監視地点15地点およびため池6地点で行った。全ての試料からネオニコチノイド系農薬は検出され、名古屋市内に広く分布していることが示唆された。地点により検出された物質の種類は大きく異なったが、アセタミプリド、および、ジノテフランは全地点で検出された。ジノテフランやチアメトキサムは市内に高濃度地点があるため、またフィプロニルは、ヒトに対する1日許容摂取量が0.0002mg/kgw/dayと非常に低いため、注目していく必要があると思われる。名古屋市内では大型の公園・植物園などでもネオニコチノイド系農薬が使用されており、今後も継続して調査していくことが重要であると考えられる。

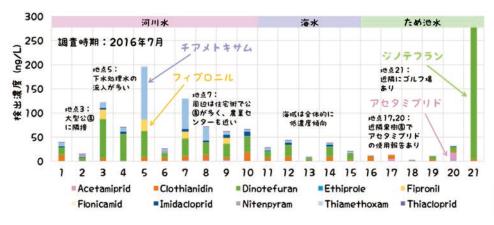


図 各地点におけるネオニコチノイド系農薬の分析結果

# 底質中の1-アミノアントラキノンおよび 2-アミノアントラキノンの分析

長谷川瞳, 平生進吾

平成28年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー(東京都)2017.1

#### 1. はじめに

1-アミノアントラキノン(1-AAQ)および 2-アミノアントラキノン(2-AAQ)は、染料の中間体として使用されている化学物質である。 底質試料中に残留する 1-AAQ および 2-AAQ をLC/MS/MS で定量する方法について検討を行った。

#### 2. 調査対象および分析方法

LC/MS/MS による底質試料中の 1-アミノアントラキノンおよび 2-アミノアントラキノンの分析の分析法を検討した。 底質試料は、アンモニア水を添加したメタノールを用いて、振とう・超音波抽出を行う。その後、一旦精製水へ混和させ、ジクロロメタンを用いて再抽出をし、ヘキサンへ転溶した後、シリカゲルカートリッジを用いてクリーンアップを行う (溶出溶媒:1-AAQ:10%アセトン/ヘキサン 10 mL、2-AAQ:25%アセトン/ヘキサン 10 mL)。メタノールへ転溶した後、LC/MS/MS-SRM 法で定量した。

#### 3. 結果および考察

各種検討の結果、本分析法における検出下限値 MDL は、1-AAQ 0.46 ng/g-wet、2-AAQ 0.79 ng/g-wet、定量下限値 MQL は 1-AAQ 1.2 ng/g-wet、2-AAQ 2.1 ng/g-wet であった。名古屋市内の底質を用いた添加回収試験(添加量 50ng)の回収率は有機物の多い底質で 1-AAQ 82.5%、2-AAQ 58.9%、有機物の少ない底質で 1-AAQ 89.5%、2-AAQ 85.3%であった。本法を用いて、名古屋市内の底質試料中の 1-AAQ および 2-AAQ を分析したところ、定量下限値以下であったが 1-AAQ および 2-AAQ が検出された。

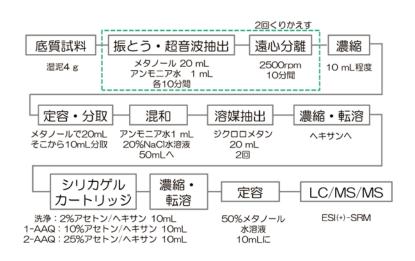


図 分析法のフローチャート

### LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究(67)

平生進吾,長谷川瞳,折原智明1,葉澤やよい2,八木正博3,内藤宏孝4, 飛石和大5, 塚谷裕子5, 瀬戸遼也6, 鈴木 茂7 (1札幌市衛研,2岩手県環保セ,3神戸市環保研,4愛知県環調セ, <sup>5</sup>福岡県保環研, <sup>6</sup>化評研, <sup>7</sup>中部大)

第 25 回環境化学討論会 (新潟市) 2016.6

# 化学物質環境実態調查 分析法開発調查 ~水質中の N-メチルジデカン-1-イルアミンの分析~

平生進吾,長谷川 瞳

環境科学セミナー(東京都)2017.1

#### 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(LC/MS)における検討等で得られた主な知見を取りまとめたものである。

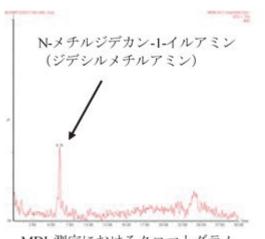
#### 2. 調査対象および分析方法

LC/MS/MS による環境水中の N-メチルジデカン-1-イルアミンの分析の分析法を検討した。

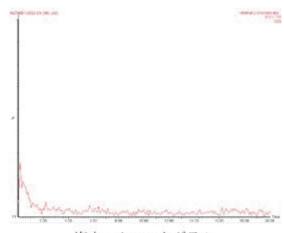
#### 3. 結果および考察

「概要] N-メチルジデカン-1-イルアミン(別名:ジデシルメチルアミン)は、繊維処理剤、消毒剤原料などに幅広 く使用されている。環境水試料中に残留するN-メチルジデカン-1-イルアミンをLC/MS/MSで定量する方法につ いて検討を行った。

[結果] 水質試料中の分析法の要求感度は、0.002 μg/L であり、 LC/MS/MS により分析した。ブランクの低減や抽 出方法、アセトニトリルによるクリーンアップ等を検討した結果,装置検出下限値(IDL)は0.000341 µg/L(試料換 算値), 測定方法の検出下限値(MDL)は 0.000545 µg/L であった。また、添加回収試験の結果も良好であった。 さらに、今回開発した手法を名古屋市内の環境水(河川及び海域)に適用したところ、N-メチルジデカン-1-イルアミンは検出されなかった。



MDL測定におけるクロマトグラム



海水のクロマトグラム

# 名古屋市内産魚類中の残留性有機汚染物質 (POPs)

### 濃度調査

平生進吾,長谷川 瞳,榊原 靖,岡村祐里子,大畑史江,近藤盛英, 荒川翔太,青山知由,萩野下 進<sup>1</sup>,新海義秋<sup>2</sup> (<sup>1</sup>元環境局地域環境対策課,<sup>2</sup>元環境局資源化推進室)

環境化学セミナー「環境化学物質と私たちのライフスタイル」(春日井市) 2016.10

#### 【緒言】

環境中での残留性が高いポリ塩化ビフェニル(PCB)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)等の残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)については、国際的に協調してその廃絶、削減等を行う必要から、2001年5月、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択された。本発表では、名古屋市内の河川及び海域において魚類を採取し、含有するPOPs濃度を調査し、解析を行った結果について報告する。

#### 【実験方法】

本調査は、2014年7月から9月までの3ヶ月間サンプリングを行った。また、調査は、市内 12 箇所の河川及び海域において採取した魚類を使用し、計26 検体を得た。採取した魚類から内臓や骨を取り除いた切り身を、ホモジナイズしたものを試料として用いた。溶媒抽出及び精製を行い得られた試験液を高分解能 GC/MS 測定することで、PCB 類、HCB 類、DCM 類、DCM が、DCM が、

#### 【結果と考察】

すべての採取地点において、POPs が観測され、依然として魚類中に POPs の残留が認められた。さらに、POPs 濃度は、採取地点によって大きく濃度が異なることが明らかになった。これらの結果を基にして多変量解析のひとつ

であるクラスター分析

(Cluster Analysis)及び主成 分分析 (Principal Component Analysis)を行なった結果、 採取地点の汚染の傾向が異 なっていることがわかった。 また、クラスター分析により POPsによる汚染が特異的な 地点を抽出することができ た。特異的な地点を除去した 主成分分析の結果から、これ らの傾向の違いは、特定の化 学種の汚染度合いが寄与し ていることが示唆された。

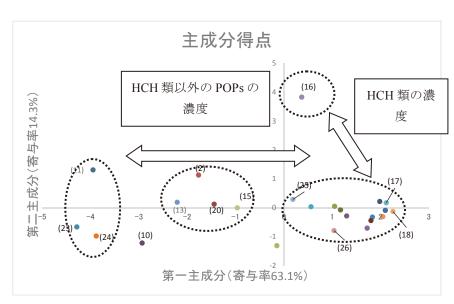


Fig. principal component score

# 中川運河における死魚発生時の水質

岡村祐里子, 山中駿司, 深尾直子, 大畑史江, 榊原 靖

#### 第51回日本水環境学会年会(熊本市)2017.3

#### 1 はじめに

名古屋市内を流れる中川運河は滞留時間が約21日と長いため二次汚濁が起こりやすく,赤潮の発生や夏季における下層貧酸素水塊の発達が問題となっている。中川運河では酸欠による死魚が発生しやすく,名古屋市では平成25年4月から,原因究明のために多項目水質計を用いた水質の連続測定を行っている。平成27年5月3日,中川運河全域で死魚が発見された。見つかった死魚は全長約20cmのコノシロがほとんどで,その数は約47万匹に上った。死魚発生時の多項目水質計による水質測定結果について報告する。

#### 2 調査方法

多項目水質計を用いて溶存酸素(DO),塩分,水温,濁度,pH,クロロフィル a(Chl.a)濃度を10分間隔で測定した。多項目水質計は環境基準点である東海橋近傍の護岸際に水深別に2機設置し、水深約0.5mに設置したものを上層、水深約1.3mに設置したものを下層とした。

#### 3 結果および考察

平成27年4月28日から5月12日までの測定結果を図に示した。5月3日1:00頃より上層・下層ともにDOが0mg/L付近まで低下し、一週間ほど無酸素状態が続いていた。無酸素状態が観察される以前には貧酸素状態は確認されず、水温・塩分も上層と下層でほぼ同じ値を示していた。また、無酸素状態が観測される以前は上層・下層ともに顕著な赤潮状態にあり、DO値がChl.a値と非常に類似した日変動を示していた。

5月3日 1:00 ごろより上層・下層ともに DO が 0mg/L 付近まで低下していることから、死魚事件の原因は酸 欠によるものと推察された。死魚発生前まで水質は上 下層でほぼ均一であり、密度差や貧酸素水塊は形成さ れていなかったと考えられた。4月28日から上層・下 層ともに顕著な赤潮状態にあったこと, 死魚発生まで DO値とChl.a値は非常に類似した日変動を示していた ことから, DO の増減には植物プランクトンの増減が 大きく関与していたと推察される。5月1日に上層の Chl.a 値が極めて高い値を示したのち Chl.a 値が低下し、 これに伴って DO 値も低下し無酸素状態となっている。 以上より、赤潮状態だった中川運河において植物プラ ンクトンが増殖しすぎたのち一気に死滅し、これが無 酸素状態に拍車をかけ、運河全域にわたる無酸素状態 および酸欠によるコノシロの大量死を招いたと考えら れた。4月17日に採水した試料の検鏡結果から、赤潮 を発生させたプランクトンは Prorocentrum minimum で あったと考えている。

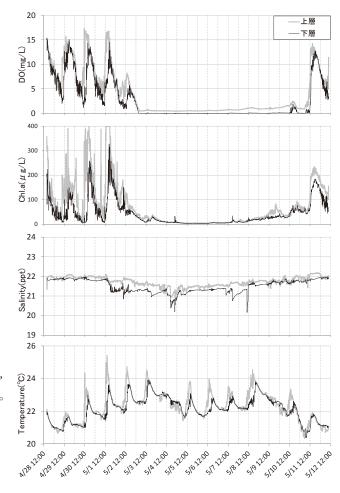


図 死魚発生前後の水質測定結果

# 化学輸送モデルを用いた平成25年度のPM2.5に関する

# 大気シミュレーション結果について

青山知由, 山神真紀子

名古屋市公衆衛生研究発表会(名古屋市)2016.5 愛知県公衆衛生研究会(愛知県知多郡)2017.1

#### 1 はじめに

平成 25 年度の名古屋市における PM2.5 の常時監視測定結果は、すべての測定局 (13 局) において、環境基準非達成であった。本研究の目的は、PM2.5 が高濃度であった要因を推定すべく、平成 25 年度の PM2.5 の再現と、国内の工場等の発生源の影響を推定することである。

#### 2 方法

平成 25 年度に PM2.5 の成分分析を行った期間にあわせて、大気シミュレーションソフトウェア CMAQ を用いて、名古屋市の PM2.5 の濃度を再現する。その後、成分分析の測定結果と再現結果について、相関関係を確認する。この時、比較する項目は、硫酸イオン( $SO_4^{2^-}$ )、硝酸イオン( $NO_3^-$ )、塩化物イオン( $CI^-$ )、ナトリウムイオン ( $Na^+$ )、アンモニウムイオン( $NI_4^+$ )、有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)、PM2.5 の質量濃度の 8 項目である。加えて、日本国外の大気汚染物質の発生量をゼロとして、名古屋市の PM2.5 の計算をおこなう。この計算によって、日本国内の大気汚染物質から作られる PM2.5 の濃度が計算される。この結果と先ほどの再現結果を比較す

って、日本国内の大気汚染物質から作られる PM2.5 の濃度が計算される。この結果と先ほどの再現結果を比較することで、国内の大気汚染物質からの寄与率を計算する。寄与率は(国内の大気汚染物質から作られる PM2.5 濃度)÷(国内外の大気汚染物質から作られる PM2.5)×100%で求める。

#### 3 結果

名古屋市で実施している成分分析結果とシミュレーションの結果を比較したところ、硫酸イオン、元素状炭素 や PM2.5 の質量濃度について、相関が確認された。元素状炭素(EC)の相関が高かったことについては、EC の反 応性が低いことと自動車などからの地域発生の割合が大きいためと考えられる。

また、国内の寄与率については、春期・秋期で高く、夏期には低い結果となった。通常夏期は、偏西風の影響が少なく国外からの移流が少ないため、国内の寄与率が高くなると考えられている。しかし、夏期の国内の寄与率が低いことから、平成25年度は国外からの移流があったことが示唆された。

成分分析結果と計算結果の相関が認められたものの、この結果のみをもって移流について断定することは難しい。そのため、他都市やほかの期間でのシミュレーションの再現性確認を行い、再現性の向上を図る必要がある。