

PM2.5 の高濃度イベント観測・解析でわかったこと

ー自治体の取り組みについてー

山神真紀子

第 60 回大気環境学会年会（東京都府中市）2019 年 9 月

【はじめに】地方自治体では、PM2.5 の成分の常時監視として各季節 14 日間、年間 56 日間の観測を行っている。しかし、その期間以外に発生する PM2.5 の高濃度事例は 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、国立環境研と複数の地方環境研が参加する II 型共同研究内で、共同でサンプリング・解析を行う自治体のグループを 2013 年度に作り、2018 年度まで観測を行った。参加機関は複数の PM2.5 の高濃度予測情報を共有し、同期サンプリングを行った。広範囲で PM2.5 の日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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。

【方法】PM2.5 の高濃度予測情報は、複数の予測サイト情報（VENUS、SPRINTARS）を確認し、参加機関のメーリングリストへ高濃度予測情報を提供することにより、各地で PM2.5 を 24 時間採取した。参加機関の複数地点で高濃度日（ $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上）となった場合に、常時監視と同項目を環境省マニュアルにしたがって成分分析を行った。

【結果と考察】2013～2018 年における、月毎の一般環境大気測定局 1 局あたりの PM2.5 高濃度出現日数は年々減少し、2016 年度以降は日数が低下したまま横ばいで推移している。高濃度日の季節的な傾向は以前は明確ではなかったが、超過日数が減少した 2016 年度以降では、4～5 月、11～12 月、3 月に高濃度となる傾向が見られた。高濃度となった要因は、4～5 月は黄砂が関連していた事例が多かった。また、11～12 月は OC が高濃度に寄与し、地域汚染または地域汚染と越境汚染の複合により高濃度となる事例が見られた。3 月は越境汚染と地域汚染の複合により広域的に高濃度となっていた。近年の傾向として、同期間に高濃度となっても、地域によって PM2.5 の成分濃度の変動が異なる場合が多く、高濃度要因が地域によって違う事例が観測された。森林火災等のバイオマス燃焼による越境汚染が、主に北日本で観測された。

Table 高濃度イベント成分分析結果（2016-2018 年度）

			>90	>70	>50	>30	>10	>0	0	%				
期間	常時監視 総局数	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超 局数	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超局割合									高濃度になった成分	汚染タイプ	
			九州	四国	中国	近畿	中部	関東	東北	北海道				
2016年度														
4/22-27	778	42										硫酸塩、土壌	黄砂、地域汚染	
5/6-9	777	34										土壌、OC、EC	黄砂、バイオマス燃焼	
5/20-24	777	30										硫酸塩、OC	地域汚染	
5/25-29	777	146										硫酸塩、Pb、As	越境汚染	
7/1-3	780	20										硫酸塩、OC、EC	地域汚染	
11/3-6	783	16										硫酸塩、OC、EC、Pb	越境汚染、バイオマス燃焼	
12/8-14	761	40										硫酸塩、OC、硝酸塩	越境汚染	
12/18-23	769	73										硝酸塩、OC、レボグルコサン	地域汚染、(越境汚染)	
2/13-15	768	36										硫酸塩、OC、硝酸塩	越境汚染	
2/15-18	767	12										硝酸塩、硫酸塩、OC、EC	越境汚染、地域汚染	
3/18-21	780	94										硫酸塩、硝酸塩、Pb、As、OC、レボ	越境汚染、地域汚染	
2017年度														
5/6-9	745	113										土壌、硫酸塩、硝酸塩	黄砂、越境汚染	
5/29-6/1	736	104										硫酸塩	越境汚染、地域汚染	
11/6-9	761	53										硝酸塩、OC、EC、Cl	地域汚染	
11/28-30	753	44										硫酸塩、硝酸塩、OC、EC	越境汚染、地域汚染	
12/21-25	772	72										OC、EC、硝酸塩	地域汚染	
3/24-30	767	266										硫酸塩、硝酸塩、As、V	越境汚染、地域汚染	
2018年度														
4/28-5/1	754	37										硫酸塩、OC	越境汚染、バイオマス燃焼	

名古屋市南部における海風時 PM2.5 の発生源推定

山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数, 長田和雄¹⁾

¹⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科

第 60 回大気環境学会年会（東京都府中市）2019 年 9 月

【はじめに】PM2.5 の排出抑制策を検討するためには、その地域に影響を及ぼしている発生源の特定が不可欠である。PM2.5 を風向別に捕集し、その成分データを解析することにより、観測地点に影響を与えている発生源と、その方向に関する情報を得ることができる。北に名古屋の市街地、南に港湾部がある名古屋市環境科学調査センターにおいて、南風と北風に分けて PM2.5 を捕集し、解析を行った。

【方法】愛知県名古屋市南区の名古屋市環境科学調査センター（4 階建て屋上）において、PM2.5 を風向別に捕集するため、ウインドセクター（紀本電子工業製、WS-16）にハイボリュームサンプラー（紀本製）を 2 台セットし、PM2.5 インパクター（柴田科学製）を装着して、流速 700L/min で PTFE フィルター（住友電工製、POREFLON）上に PM2.5 を捕集した。南風は風向 112~248 度、北風は 0~68、292~360 度の範囲で、風速 1 m/s を超えた場合に、それぞれのサンプラーを稼働させた。基本的に 1 週間ごとにフィルターを交換した。捕集した PM2.5 のイオン成分、水溶性有機炭素（WSOC）、無機元素成分を測定した。また、サンプラー稼働中の PM2.5、光学的黒色炭素（OBC）の時間値を平均化し、風向別濃度とした。

【結果と考察】観測地点における 2016 年 8 月~2018 年 7 月までの風向は、3 月から 9 月は南風と北風が混在し、10 月から 2 月はほぼ北風のみとなった。この期間中の PM2.5 濃度の平均は 12.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、南風の PM2.5 の平均濃度は 13.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、北風では 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ほぼ通年で南風の時に PM2.5 濃度が高かった。南風と北風の濃度の差は平均 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。主要成分では非海塩性硫酸イオン（ nssSO_4^{2-} ）、硝酸イオン、アンモニウムイオン、OBC が南風で濃度が高く、これらの成分は市街地よりも港湾部の影響が大きいことがわかった。重油燃焼の指標元素であるバナジウムは南風で濃度が高く、 nssSO_4^{2-} + 二酸化硫黄（ SO_2 ）との相関が高いことから、南風の硫酸イオンが重油燃焼由来であることがわかった。 nssSO_4^{2-} の前駆物質である SO_2 の観測を沿岸部の 3 地点で行い、時別濃度を風向別にプロットしたところ、 SO_2 の発生源は名古屋港の潮見ふ頭~東海元浜ふ頭付近にあると推定された。

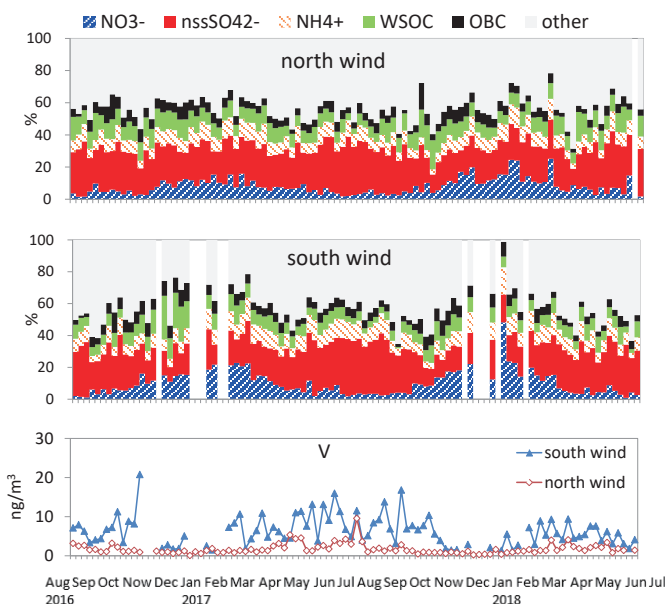


図 1 名古屋の湾岸部における北風の成分組成、南風の成分組成、風向別バナジウム濃度

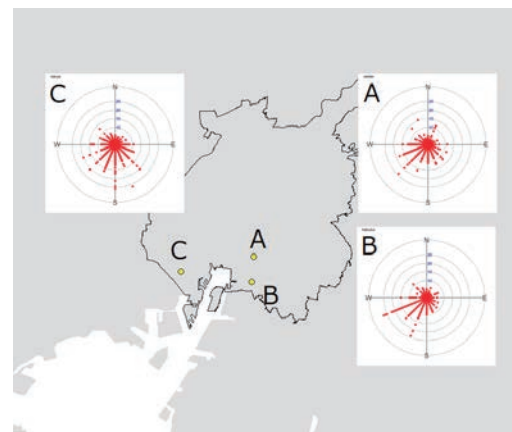


図 2 2017 年 8 月~2018 年 8 月における A：環境科学調査センター、B：白水小学校、C：南陽工場における SO_2 濃度の風向別時間値

謝辞：本研究は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(5-1604)により実施されました。

名古屋市における光化学オキシダントの NO_x・VOC 削減効果の推定

山神真紀子

全国大気汚染防止連絡協議会第 65 回全国大会（京都府京都市）2019 年 11 月

1 はじめに

光化学オキシダント（O_x）の生成は、窒素酸化物（NO_x）排出量の削減により O_x 濃度の改善効果が現れ、揮発性有機化合物（VOC）排出量の削減ではほとんど現れない NO_x 律速状態と、VOC 排出量の削減により O_x 濃度の改善効果が現れ、NO_x 排出量の削減ではほとんど現れない VOC 律速状態の 2 つの特徴的な状態が知られている。2005 年度（平成 17 年度）を基準年度として、シミュレーションモデルを用いて市内の地点の改善効果グラフを作成した。また、2010 年度以降の O_x 濃度の経年変化を調査した。

2 方法

シミュレーションモデルは、独立行政法人産業技術総合研究所で開発された ADMER-PRO Ver1.0 を使用した。対象日は 2005 年 6 月 25 日とした。対象地点は守山保健センターと惟信高校の 2 地点とした。

3 結果

O_x の日最高値は、2 地点とも NO_x 排出量の削減により O_x 濃度の改善効果が現れる NO_x 律速状態にあることがわかった。一日の O_x 濃度の変動では、NO_x 排出量の低下により O_x 日最低値が 0.005ppm 上昇すると推定された。対策による O_x 削減効果により O_x 濃度の 1 日の上昇幅が小さくなっても、日最低値の濃度上昇により、日最高値の低下につながらない可能性を示唆した。2010 年度以降の経年変化を見ると、日最高 1 時間値の変動がほぼ横ばいであるのに対して、日最低値は上昇傾向を示した。一日の O_x 濃度の上昇幅を示す日最高値-日最低値は低下傾向を示しており、シミュレーションモデルの結果と一致した。発生源対策の効果は 1 日の上昇幅に表れているが、日最高値には効果が表れていないと推定された。

電子顕微鏡による粒子状物質の性状解析

中島寛則

第 60 回大気環境学会年会（東京都府中市）2019 年 9 月

1. はじめに

電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べてより高倍率で試料を観察することができ、医学分野、工業分野など多くの分野で利用されている。また X 線分析装置と組み合わせることにより、表面形状の観察に加えて、元素組成の分析も可能であることから、大気環境の調査においても、アスベストモニタリングマニュアルに記載されるなど、広く活用されている。

名古屋市環境科学調査センターでは、電子顕微鏡をアスベスト分析調査に用いている以外に、苦情に伴う粉じん試料や、SPM 高濃度時の採取ろ紙等を用いた大気中粒子状物質の観察および元素分析による発生源の推定等にも活用している。

そこで今回は、これまでに解析を行い、苦情粉じんの発生源推定などに役立つことのできた、大気中粒子状物質の性状に関する事例について報告する。

2. 調査方法

カーボン両面テープを直接堆積粉じんに付着させて採取した。採取後両面テープを試料台に乗せ、導電性付与のため、カーボンコーティングまたは白金コーティングを行った後、分析走査電子顕微鏡で表面構造の観察及び含有成分の分析を行った。

3. 結果と考察

苦情粉じん粒子の解析事例

粉じん関係の苦情はおもに工場近傍で申し立てられることが多いため、観察された粉じん粒子も工場由来のものおよび周辺土壌由来のものが多く観察された。その他、ある光沢のある苦情粉じん粒子の発生源を特定するために、電子顕微鏡による表面観察およびエネルギー分散型 X 線分析装置による元素分析を行った結果、この粉じんは表面が平板状の粒子であり、元素分析の結果、酸素、ケイ素、アルミニウム及びカリウム等が多く含まれた粉じんであることがわかった。

また、その元素組成比から、近傍の工場で陶器製造時に使用されているカオリナイトなどの鉱物である可能性が示唆された。

また、燃焼性の酸化鉄や石炭コークスなど、発生源の特定につながる重要な粒子が観察される事例も多くあった。

今後も苦情粉じんや、SPM や PM_{2.5} の高濃度時の試料など、様々な粒子状物質の分析及び解析の事例を集積し、さまざまな特異事例において、即座に原因究明に寄与できるよう努めていきたい。

Observations of nitrated aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} at day and night in summer and fall in Nagoya city, Japan

Fumikazu Ikemori, Tomoki Nakayama ¹⁾, Hitomi Hasegawa, Yu Morino ²⁾,
Kei Sato ²⁾, Sathiyamurthi Ramasamy ²⁾, Akihiro Fushimi ²⁾

¹⁾ Faculty of Environmental Science, Nagasaki University,

²⁾ National Institute for Environmental Studies

The European Aerosol Conference (EAC) 2019 (Gothenburg, Sweden) August, 2019

Nitrated aromatic hydrocarbons (NAHCs) have characteristic properties, such as light absorbing, possible health risks, and environmental harmfulness. Several possible sources of NAHCs have been reported including photooxidation of aromatic volatile organic compounds (VOCs) in the presence of NO_x and primary emissions from vehicles and biomass burning. Although NAHCs in atmospheric aerosols have been detected and quantified, their sources have not been well-understood. We have investigated concentrations and possible sources of 13 compounds of NAHCs in PM_{2.5} in Nagoya.

The averaged concentrations of 4-nitrocatechol (4NC) and 4-methyl-5-nitrocatechol (4M5NC) were five and ten times higher in fall than summer, respectively. The correlations between these NCs and levoglucosan were weak in summer ($r=0.47$, 0.49 , respectively, for 4NC and 4M5NC). Meanwhile, the correlations between the NCs and levoglucosan in fall were significant, and the correlation coefficients were 0.86 and 0.91 for 4NC and 4M5NC, respectively. The correlation coefficients between the NCs and 4-methylphthalic acid are 0.77 and 0.80 for 4NC and 4M5NC, respectively, in summer, and 0.59 and 0.51 for 4NC and 4M5NC, respectively, in fall. These results suggest that the main emission sources of these NCs were changed depending on the season: secondary formation from anthropogenic VOC in summer and biomass burning in fall.

The averaged concentration of NSAs (3-nitrosalicylic acid (3NSA), 5-nitrosalicylic acid (5NSA), and dinitrosalicylic acid (35DNSA)) at daytime were 3.9 to 4.2 times higher than those at nighttime in summer, and were also 1.5 to 1.9 times higher than those at nighttime in fall. 35DNSA showed about 2.7 times higher concentration in summer than fall, whereas averaged concentrations of 3NSA and 5NSA in the summer were slightly higher than those in fall. 35DNSA showed no correlation with levoglucosan in both summer and fall respectively. On the other hand, 35DNSA showed significant correlation with 4-methylphthalic acid in summer ($r=0.89$) and moderate correlation in fall ($r=0.61$). 3NSA and 5NSA showed weak correlation with levoglucosan in both summer and fall. On the other hand, they showed strong correlations with 4-methylphthalic acid ($r=0.70-0.96$) in both summer and fall. Moreover, daytime average concentration of 35DNSA clearly increased during south wind if the ozone concentration and solar radiation intensity were high. Various anthropogenic sources, including chemical plants, a thermoelectric power plant, and busy roads are located to the south of the sampling location of this study. These results suggest that the main emission sources of these NSAs were secondary formation from anthropogenic VOC in both summer and fall.

名古屋市における PM_{2.5} 中ニトロ芳香族炭化水素類の観測

ニトロ芳香族炭化水素類の大気観測と人為起源二次

有機エアロゾルマーカとしての有効性評価

池盛文数, 中山智喜¹⁾, 長谷川 瞳, 森野 悠²⁾, 佐藤 圭²⁾,
Sathiyamurthi Ramasamy²⁾, 伏見暁洋²⁾

¹⁾ 長崎大学, ²⁾ 国立環境研究所

第 36 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (広島県東広島市) 2019 年 9 月

第 60 回大気環境学会年会 (東京都府中市) 2019 年 9 月

有機エアロゾルは多種多様な有機物から構成されるが, その発生源や生成メカニズムが非常に複雑であり不明な点が多い. 近年, 特定の発生源から排出, また VOC から二次生成する有機化合物が報告されており, 発生源を示す指標物質として用いられている. ニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) は, ニトロ基を有することから健康影響が懸念され, また光を吸収することから気候変動の観点でも興味深い化合物である. NAHCs の起源は, 大気中の二次生成や, バイオマス燃焼からの直接排出または二次生成などが考えられているが, 多くの NAHC について観測例は少なく, その実態はよくわかっていない. そこで, 本研究では名古屋で夏と秋に昼夜別に捕集した PM_{2.5} について NAHCs の測定を行い, 発生源指標となる有機物 (有機トレーサー) との関係からその発生源について考察した. またその指標としての有効性についても考察した.

検出された NAHCs の中で, 3-ニトロサリチル酸 (3NSA), 5-ニトロサリチル酸 (5NSA), 3,5-ジニトロサリチル酸 (3,5DNSA), 4-ニトロフタル酸 (4NPHA) の濃度および OC に対する比 (各 NAHC/OC) は, 夏において昼に高濃度 (昼/夜 > 2.8) かつ各 NAHC/OC 比が大きく, 日中の生成・排出が大きいことが示唆された. 3,5DNSA や 4NPHA は, 夏の濃度が秋の濃度のそれぞれ 2.7, 2.2 倍高く, 夏に高濃度となる傾向が見られた. また, 3NSA, 5NSA, 3,5DNSA, 4NPHA は, 夏, 秋ともに 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸, フタル酸, 4-メチルフタル酸などの人為起源二次生成有機マーカと相関していた (順に, $r=0.56-0.97$, $0.45-0.93$, $0.63-0.93$, $0.57-0.93$). これらの結果より, 3NSA, 5NSA, 3,5DNSA, 4NPHA は人為起源 VOC から二次生成していることが示唆された. また, 3NSA, 5NSA, 3,5DNSA, 4NPHA は, 南風で日射が強く光化学オキシダントが高いときに, 濃度上昇する傾向が見られた. これは観測地点である NCIES の南側に, 港湾, 工場, 大型道路など, NAHCs の前駆体と考えられるトルエンなどの人為起源 VOC の発生源が多数存在することに起因していると考えられた.

有機マーカの条件として, 目的の発生源から排出・生成されること, 実大気中で検出できる濃度であること, 蒸気圧が十分に低く, ガス化やそれに続く変質が生じにくいこと, 他の発生源から排出・生成されないこと, などが挙げられる. 今回の観測結果から, 3NSA, 5NSA, 3,5DNSA, 4NPHA は, 検出可能な濃度で大気粒子中に存在することが確認された. 3,5DNSA の蒸気圧は, 従来の人為起源二次生成有機マーカよりも 1-2 桁低く, かつ高温となる夏においても大部分が粒子に分配されている結果が得られた. この結果より, 物理化学的な観点から, 3,5DNSA, 4NPHA は従来の人為起源二次生成有機マーカよりも, より適切なマーカである可能性が示唆された.

ベトナム・ハノイにおける微小粒子中 ニトロ芳香族炭化水素類の観測

池盛文数, 中島大介¹⁾, 柳下真由子²⁾, 門上希和夫³⁾, Nguyen Quang Trung⁴⁾,
Nguyen Thanh Thao⁴⁾, Duong Thi Hanh⁴⁾

¹⁾ 国立環境研究所, ²⁾ 県立広島大学, ³⁾ 北九州市立大学,

⁴⁾ Vietnam Academy of Science and Technology

第36回エアロゾル科学・技術研究討論会（広島県東広島市）2019年9月

近年、東南アジアでは、PM_{2.5}など深刻な大気汚染が発生し、特に都市部においては、モータリゼーションのみならず、バイオマス燃焼や二次生成粒子などを起源とした有機エアロゾルが注目されている。有機エアロゾルは様々な有機化合物から構成されるが、ニトロ芳香族炭化水素類（NAHCs）はニトロ基を有することから健康影響が懸念され、また光を吸収することから気候変動の観点でも興味深い化合物である。NAHCsの起源として、大気中の二次生成や植物燃焼による排出が報告されているが多くのNAHCsについて観測例が少なく、その実態は不明な点が多い。本研究では、ベトナム・ハノイ市内で昼夜別に捕集したPM_{2.5}について、イオン成分、炭素成分などの主要成分に加え、NAHCsと、発生源指標となる有機物（有機トレーサー）を測定し、その関係からNAHCsの発生源について考察したので報告する。

2-メチル-4-ニトロフェノール（2M4NP）、3-ニトロサリチル酸（3NSA）、5-ニトロサリチル酸（5NSA）、3,5-ジニトロサリチル酸（3,5DNSA）および、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール（2H5NBAlc）の起源については、バイオマス燃焼や自動車からの排出や、大気中でトルエンから二次生成されることが報告されている。これらの成分は、日中に濃度が高く、夜間に低い変動を示した。またこれら5成分は、人為起源SOAのトレーサーであるフタル酸、4-ニトロフタル酸、2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸と強い相関を示し（ $r=0.68-0.97$ ）、WSOCとも相関していることから、大気中で二次生成していると考えられた。名古屋での観測例と比べると、2M4NPはハノイの濃度が高く、3NSA、5NSAは同程度の濃度レベル、3,5DNSAや2H5NBAlcはハノイの濃度が低かった。これらの成分の昼夜の比もハノイのほうが小さい傾向が見られた。構造から考えると、3NSA、5NSA、3,5DNSAは、2M4NP、2H5NBAlcよりも酸化やニトロ化が進んだ有機物であると考えられるため、名古屋よりも酸化やニトロ化の進行が遅い可能性が考えられる。

続いて、4-ニトロフェノール（NP）、3-メチル-4-ニトロフェノール（3M4MP）、4-ニトロカテコール（4NC）、3-メチル-5-ニトロカテコール（3M5NC）、4-メチル-5-ニトロカテコール（4M5NC）、4-ニトロ-1-ナフトール（4N1NPT）は、主にバイオマス燃焼からの排出や大気中の二次生成が起源であると考えられている。この6成分については、先に述べた5成分と異なり、8月25日、9月3日、6日において、夜間に濃度上昇が見られた。またこれら6成分は、ECやバイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンと相関していた（それぞれ、 $r=0.73-0.84$, $0.67-0.81$ ）。また、NPと3M4NPは、WSOCと強い相関が見られ（ $r=0.77-0.86$ ）人為起源SOAのトレーサーであるフタル酸、4-ニトロフタル酸、2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸とも相関が見られた（ $r=0.59-0.74$ ）。有機トレーサー成分との関係から、ハノイの4NC、3M5NC、4M5NC、4N1NPTは、バイオマス燃焼の排出と関係しており、NPと3M4NPはバイオマス燃焼と二次生成の両方から影響を受けていることが示唆された。名古屋における夏の観測データと比較すると、NP、3M4NP、4N1NPTは同程度の濃度レベルであったが、4NCや4M5NCはハノイの方が高濃度であった。またバイオマス燃焼の影響が大きくなる秋の名古屋の観測データと比較すると、ハノイのレボグルコサン濃度は、秋の名古屋の約2倍であったが、4NCは名古屋の約半分、4M5NCは同程度であった。この理由として、大気中でのニトロ化が日本よりも遅い、バイオマス燃焼からの一次排出量が日本よりも少ない、などが考えられた。特に、ニトロカテコールの一次排出については情報が不足しているため、今後、研究を進める必要がある。

名古屋市における PM_{2.5} 中ニトロ芳香族炭化水素類の季節変動

池盛文数, 中山智喜¹⁾, 長谷川 瞳, 山神真紀子, 久恒邦裕

¹⁾ 長崎大学

第 60 回大気環境学会年会（東京都府中市）2019 年 9 月

有機エアロゾルは、その発生源や生成メカニズムが非常に複雑であり不明な点が多い。また、その炭素分の総量を示す有機炭素は、PM_{2.5}の主要成分として知られている。近年、特定の発生源から排出、また VOC から二次生成した有機物が、発生源を示す指標物質として用いられている。ニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) の中には、指標物質として有効な化合物が報告されている。しかし、多くの NAHC について観測例は少なく、季節変動など不明な点が多い。そこで、本研究では名古屋市内の一般局と自排局で捕集した PM_{2.5} について NAHCs の測定を行い、その季節変動を調べた。

2014-16 年度の 3 年間に実施された PM_{2.5} 成分調査のフィルターを、NAHCs と有機トレーサー成分の測定に用いた。一般局は八幡中学校（名古屋市中川区、2014 年度、n=56）および富田支所（名古屋市中川区、2015-16 年度、n=111）、自排局は元塩公園（名古屋市南区、2014-16 年度、n=168）で 24 時間捕集した石英繊維ろ紙を分析に用いた。抽出からシリル誘導体化 GC-MS 測定は、基本的に既報に従ったが、昇温条件を一部変更し、GC-MS への注入量を 2 μ L に変更した。GC-MS 分析の結果は今年の年会で発表済みである。また、抽出液の一部を窒素吹き付けで乾固し、メタノールと水の混合溶液に再溶解し、ろ過した。その後、LC-MS/MS により negative-ESI 法で NAHCs の測定を行なった。

ニトロフェノール類 (p-ニトロフェノール: NP, 2-メチル-4-ニトロフェノール: 2M4NP, 3-メチル-4-ニトロフェノール: 3M4NP) は、夏に 3 成分が自排局で、秋冬に MNPs が一般局で季節平均値が高い傾向が見られた。またこれらの成分は、両地点とも冬に濃度が高かった。2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール (2H5NBAIc) は、すべての季節で自排局が高濃度であった。特に、冬においてその濃度差が大きくなる傾向が見られた。ニトロサリチル酸類について、3-ニトロサリチル酸 (3NSA) と 5-ニトロサリチル酸 (5NSA) は、すべての季節で自排局の濃度が高い傾向が見られたが、特に、夏においてその差が顕著に見られた。また、両地点とも夏に季節平均値が低い傾向が見られた。3,5-ジニトロサリチル酸 (35DNSA) は、夏に自排局で季節平均値が高いものの、他の季節は同程度であった。また、3NSA, 5NSA と異なり、夏に濃度が高かった。ニトロカテコール類について、4-ニトロカテコール (4NC), 3-メチル-5-ニトロカテコール (3M5NC), 4-メチル-5-ニトロカテコール (4M5NC) は夏に自排局、他の季節は一般局で濃度が高かった。両地点とも、NCs の季節平均値は、秋冬が春夏よりも高かった。特に、冬は一般局で高濃度化する傾向が見られた。ニトロナフトール類について、4-ニトロ-1-ナフトール (4N1NPT) は春夏に自排局、秋冬に一般局で濃度が高い傾向が見られた。一方で、2,4-ジニトロ-1-ナフトール (24DN1NPT) は、季節を通して自排局が高濃度となり、一般局では検出下限値以下が多かった。

2019 年 5 月の PM_{2.5} 及び光化学オキシダント高濃度事例における

PM_{2.5} 中 SOA トレーサー成分と OC の特別観測

池盛文数, 飯島明宏¹⁾, 齊藤伸治²⁾, 菅田誠治³⁾

¹⁾ 高崎経済大学, ²⁾ 東京都環境科学研究所, ³⁾ 国立環境研究所

第 60 回大気環境学会年会 (東京都府中市) 2019 年 9 月

PM_{2.5}に含まれる二次生成有機粒子 (SOA) は, 大気中に放出された揮発性有機化合物 (VOC) が光化学反応することで生成する. SOA の解析には, 気象条件や光化学オキシダントなどの日内の変化を追従できる観測が有効であると考えられる. そこで本研究では, 名古屋市において PM_{2.5} と光化学オキシダントが高濃度となった 2019 年 5 月下旬を対象に, PM_{2.5} 質量濃度測定機のテープろ紙を用いて, 有機トレーサー成分の特別測定を行ない, 特に SOA トレーサー成分と OC や光化学オキシダント (Ox) の変動について考察を行った.

名古屋市環境科学調査センター屋上 (名古屋市区南区) に PM_{2.5} 質量濃度測定機 (PM712, KIMOTO) 2 台, 有機エアロゾル自動計測器 (APC-710, (KIMOTO)) を設置し観測を行った. PM_{2.5} は PM712 を用いてテープろ紙上に PM_{2.5} を 3 時間捕集した. 有機分析に用いた期間は, 5 月 24 日 19 時から 28 日 24 時の 34 試料である. PM_{2.5} スポットを, 有機溶媒に浸透させ, 有機トレーサー成分を超音波抽出した. 抽出溶液の一部を分取し, 窒素パージで乾固後, シリル化反応を行った. 反応後, オクタコサン d 体のイソオクタン溶液で希釈し, GC-MS で有機トレーサー成分を測定した. OC と OBC_{APC} は有機エアロゾル自動計測器 (APC-710, (KIMOTO)) で 1 時間値を測定した. PM_{2.5}, OBC_{PM712} は, 2 台目の PM712 で 1 時間値を測定した. 常時監視局の大気中ガスデータと比較を行った. OC, OBC は APC-710 で測定した.

観測期間中, PM_{2.5} と OC は比較的似た変動であり, 特に, 25 から 27 日にかけて日中に濃度ピークが見られた. 一方, Ox は濃度ピークが PM_{2.5} や OC とずれていた. 続いて, ピネン分解物のピン酸 (PA), 3-ヒドロキシグルタル酸 (3HGA), 3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸 (MBTCA) について, α -ピネンからの分解・生成の順番は PA が 3HGA や MBTCA よりも先であると考えられている. PA は, 未明から上昇を始め, 朝 (7-9 時) あたりを濃度ピークとし, 昼には減少する Ox とは逆の時間変動を示した. MBTCA は PA 濃度がピークトップを迎えたあたりから上昇し始め, 昼に濃度のピークトップを示した. この結果より, PA が生成しさらに酸化されることで MBTCA が生成していると考えられる. 一方, 3HGA は上記 2 成分のような日内での明確な時間変動を示さず, 25 日から 27 日にかけて, 上昇していく傾向が見られた. また, 様々な前駆体から二次生成されるリンゴ酸と, 観測期間中に直線関係 ($R^2=0.93$) が見られた. この結果より, 3HGA はピネン分解以外からも二次生成される可能性が考えられたため, その起源については今後詳細に調べていく必要がある.

続いて, フタル酸 (PHA), Ox および PHA/OBC_{PM712} の変動について, 25, 27 日に PHA の濃度のピークトップが Ox とずれるが, EC で規格化した場合 (PHA/OBC_{PM712}), その変動は規格化前よりも一致した. 本事例の PHA については, 二次生成だけでなく, 一次排出の影響も受けている可能性が考えられる.

2019 年 2 月下旬から 3 月上旬の北海道における PM_{2.5} 高濃度事例解析

— テープろ紙の有機トレーサー成分測定とその特徴 —

2019 年 3 月に北海道で生じた PM_{2.5} 高濃度における

時別有機トレーサー成分観測

池盛文数, 浦西克維¹⁾, 浅川大地²⁾, 菅田誠治³⁾

¹⁾ 大阪大学, ²⁾ 大阪市立環境科学研究センター, ³⁾ 国立環境研究所

第 60 回大気環境学会年会 (東京都府中市) 2019 年 9 月

第 35 回全国環境研究所交流シンポジウム (茨城県つくば市) 2020 年 2 月

近年, PM_{2.5} は日本各地で環境基準を下回り改善傾向にあるが, 地域によっては極端な高濃度現象が見られることがある. その一例として, 2019 年 2 月下旬から 3 月上旬にかけて, 北海道や東北地方北部で PM_{2.5} の 1 時間値が 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過し, また 1 日平均の環境基準値である 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度イベントが見られた. 特に札幌市内では, 1 時間値 (速報値) が 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるなど高濃度であった. 本研究では, この高濃度期間を含む 2019 年 2 月 26 日から 3 月 7 日における札幌市内の PM_{2.5} 質量濃度測定機のテープろ紙を用いて, 有機トレーサー成分を時間値分析し PM_{2.5} 高濃度要因を考察したので, 報告する.

北一条局 (札幌市自排局, Kita) の PM_{2.5} 質量濃度測定機 (FPM-377, 東亜 DKK) のテープろ紙上に捕集された PM_{2.5} 試料を, PM_{2.5} 質量濃度を参考に, 1 から 6 時間分を一つの測定試料 ($n=76$) とし, 有機トレーサー成分を超音波抽出した. 抽出溶液の一部を分取し, 乾固, シリル化反応を行った. 反応後, 希釈し, GC-MS で有機トレーサー成分を測定した. また, 環境省より公開された大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA, 国設札幌酸性雨測定所) の PM_{2.5}, 水溶性有機炭素 (WSOC) と硫酸イオン濃度の速報値も解析に用いた.

PM_{2.5} 質量濃度は, 3 月 1 日 18 時に国設利尻酸性雨局で 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 同日 22 時前後には札幌市内の測定局で 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した. WSOC や硫酸イオンも同時刻に濃度ピークが見られた. 特に WSOC は 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過しており, 非常に高濃度であった. その後, 3 月 2 日には PM_{2.5} 高濃度域が東北北部に移動した. NASA が公開している衛星データから, 同時期に, 中国東北部や極東の中国とロシア国境付近でバイオマス燃焼を示すファイアースポットが確認でき, 衛星画像から火災で発生した煙が北海道に輸送されていることを確認した.

テープろ紙から検出された有機トレーサー成分の多くは, PM_{2.5} と同様に 3 月 1 日 22 時に最高濃度となった. 特に, バイオマス燃焼の指標のレボグルコサン (LEV) は, 5000 ng/m^3 と国内の観測例と比べて非常に高濃度であった. LEV は 3 月 2 日に濃度減少し, 3 月 3 日以降に PM_{2.5} が急増した際には, 緩やかに濃度上昇した. プラスティック燃焼の指標のテレフタル酸 (tPHA) と PM_{2.5} 濃度の変動は, 観測期間を通して比較的一致していた.

二次生成の指標であるフタル酸 (PHA, ナフタレン SOA) と 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸 (DHOPA, トルエン SOA) は, 一次の有機トレーサー成分と同様に 3 月 1 日 22 時に最高濃度を示した. また 3 月 3 日以降は, DHOPA が tPHA と同様に, PM_{2.5} 濃度変化を追随した濃度変動を示した. 一方で PHA は, 3 月 4, 5 日に比較高濃度で推移するなど違いが見られた. 4 日以降, 化石燃料由来である硫酸イオン濃度が WSOC よりも高くなっていることは興味深い. 以上のように, 3 月 1 日の PM_{2.5} 高濃度は, バイオマス燃焼の越境輸送に加え二次生成やプラスチック燃焼の影響, 3 日以降は二次生成やプラスチック燃焼の寄与が相対的に大きくなったと考えられる.

ニューラルネットワークを用いた簡易 PM2.5 計測器の データ補正について

久恒邦裕, 山神真紀子, 長田和雄¹⁾

¹⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科

第 60 回大気環境学会年会（東京都府中市）2019 年 9 月

第 46 回環境保全・公害防止研究発表会（三重県津市）2019 年 11 月

【はじめに】PM2.5 の測定方法については、フィルターを用いた連邦標準測定方法（FRM）、または一定の条件で同等性を認められた連邦等価測定方法（FEM）が認定されており、 β 線吸収法や光散乱法などが採用されている。しかし、いずれの方法も装置が大型かつ高価であるため、その利用は一部に限られている。一方、近年ではより身近な PM2.5 の測定を目的とした、簡易センサーの開発が盛んにおこなわれている。簡易センサーは主に光散乱法が用いられているが、測定精度に関しては FRM（または FEM）と比較して必ずしも一致しない。その要因は、測定粒径範囲、気象条件、換算係数など多岐にわたると考えられる。そこで、本検討では一般的に入手できる簡易センサーと、調査・研究で従来から使われている PM2.5 測定装置を比較して、気象条件の影響や数値の補正方法について検討した。

PM2.5 簡易センサーは Laser PM2.5 Sensor SDS011（Nova Fitness 社製）を、温湿度・気圧センサモジュールキットとして AE-BME280（株式会社秋月電子通商製）を使用した。両センサーは Raspberry Pi 3 Model B（Raspberry Pi Foundation 製）に接続しデータを取得した。比較のための PM2.5 測定装置は PM712（紀本電子工業株式会社製）を用いた。測定は、名古屋市環境科学調査センター（名古屋市南区）で行った。数値の補正に使用するニューラルネットワークは統計ソフト R（ver.3.5.1）で計算し、パッケージ neuralnet（ver 1.33）を用いた。解析期間は 2019 年 3 月 19 日～2019 年 5 月 26 日とし 1 時間値を用いた。そのうち、ランダム抽出した 8 割を訓練データ、残りをテストデータとした。なお、それぞれのデータは最小値 0、最大値 1 で正規化して計算に用いた。相関係数はデータの正規性を考慮して、全て Spearman の順位相関係数とした。

【結果と考察】SDS011 および PM712 のデータをプロットした傾きは 0.65 で相関係数は 0.78 であった。湿度による影響をみると、湿度が高いほど PM712 の値と比べて SDS011 の値が大きくなる傾向が示された。同時に観測した温度や気圧とは明確な傾向は確認できなかった。

次に、PM712 のデータを真値とした場合の SDS011 の値の補正について検証するため、以下のモデル式 eq.1 を仮定した。

$$[PM2.5_PM712] \sim [PM2.5_SDS011] + [hum] + [temp] + [press] \quad eq. 1$$

ここで、PM712 のデータは[PM2.5_PM712]、SDS011 のデータを[PM2.5_SDS011]、湿度、温度、気圧はそれぞれ、[hum]、[temp]、[press]と示した。上記のモデルを用いて訓練データに対して線形重回帰分析を行い、得られたパラメータをテストデータに当てはめて補正した値と PM712 の値をプロットしたところ、相関係数は 0.80 となり、訓練データのための相関係数 0.77 よりも向上した。ニューラルネットワークによる分析では、中間層の数は検証により (11,20,3,4) とした。得られたパラメータによりテストデータを補正して PM712 データと比較すると、相関係数は 0.90 まで改善した。

全国酸性雨調査 (105) —湿性沈着—

久恒邦裕, 北岡宏道¹⁾, 宮野高光²⁾, 家合浩明³⁾, 村野健太郎⁴⁾

¹⁾ 熊本県保健環境科学研究所, ²⁾ 広島市衛生研究所,

³⁾ 新潟県保健環境科学研究所, ⁴⁾ 京都大学

第 60 回大気環境学会年会 (東京都府中市) 2019 年 9 月

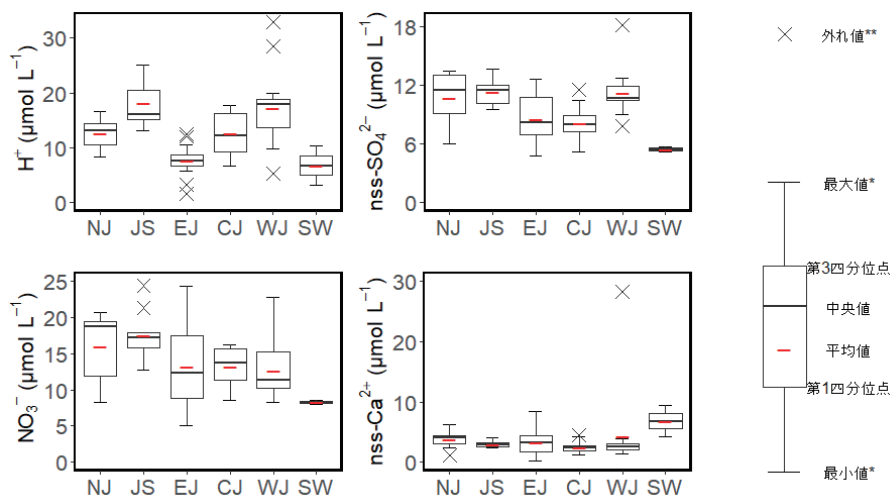
全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会では、1991 年より全国酸性雨調査を実施している。そのうち、湿性沈着調査は、日本全域における湿性沈着による汚染実態を把握することを目的としている。本報告では、2017 年度の調査結果について報告する。

2017 年度の湿性沈着調査には、47 機関 63 地点の参加があった。ただし、地点によっては装置の故障などにより測定値の全部または一部を参考値として、解析に用いていないところもある。地域ごとの特徴を把握するために、全地点を北部 (NJ)、日本海側 (JS)、東部 (EJ)、中央部 (CJ)、西部 (WJ)、南西諸島 (SW) の 6 つに分類し、傾向を調べた。

主要イオン成分の地域ごとの濃度を箱ひげ図にして図に示した。年間平均 pH は 4.48 (鹿児島) ~ 5.82 (旭) の範囲にあり、加重平均は 4.88 であった。H⁺濃度の加重平均は 13.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ で、全体的に JS および WJ において高く、EJ で低くなる傾向が見られた。季節ごとにみると、NJ・JS・WJ で冬季に高くなる傾向を示した。年間平均 nss-SO₄²⁻濃度は、4.8 (勝浦および旭) ~ 18.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (鹿児島) の範囲で、加重平均は 9.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった。地域的には JS および WJ で高く、SW で低い傾向を示した。季節変動ではいずれの地域もおおむね、夏季から秋季にかけて低い傾向を示したが、大きな変動はなかった。年間平均 NO₃⁻濃度は、5.1 (勝浦) ~ 24.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (加須) の範囲で、加重平均は 13.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった。地域別では JS で高く、SW で低い傾向を示した。季節的には秋季に低く、春季および冬季に高くなる傾向が見られた。年間平均 nss-Ca²⁺濃度は、0.2 (旭) ~ 28.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (佐世保) の範囲で、加重平均は 3.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった。地域別では、SW で高く、CJ で低い傾向を示した。

【謝辞】

本調査にご参加いただいた全環研協議会会員機関、並びに全面的な支援及び協力を頂いた環境省、国立環境研究所、日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センターの方々に厚く御礼申し上げます。



** 箱の端からの距離が箱の長さの1.5倍以上

* 外れ値を除いた最大値または最小値

図 成分の地域ごとの濃度分布

名古屋市の地下水のふっ素汚染とその起源推定

山守英朋, 長谷川絵理

第 54 回日本水環境学会年会（岩手県盛岡市）2020 年 3 月

1. はじめに

既報¹⁾で、濃尾平野における、ヒ素、水銀、ふっ素、ほう素による広範囲な地下水汚染について報告した。名古屋市では、水質汚濁防止法に基づく地下水の常時監視等により、地下水中のふっ素について調査しており、1077 検体中 27 件の環境基準超過が認められ、基準超過率 2.5%となっている(平成 30 年度現在)。これは、ヒ素、水銀について多く、ふっ素の濃度分布は、市内西部地域の井戸で比較的高濃度で、東側では低濃度となっていた。増永²⁾は、愛知県の海部地域の第一帯水層(深さ 20~60m)において、ふっ素が高濃度で含まれる地下水が多いとし、経年的にイオンバランスを測定した結果、変化が少なく自然由来の汚染と結論づけていた。演者らも、市内西部地域における地下水中のふっ素汚染の原因を調査すべく、土壌ボーリング試料を入手し調査を行っている。本報告では、地下水のイオンバランス、地層毎の土壌全含有量・溶出量、高濃度試料の SEM-EDS 分析結果から、地下水中のふっ素の起源について考察した。

2. 実験方法

2.1 地下水のイオンバランス調査結果の解析 市内 221 箇所の地下水について、アニオンおよびカチオンを測定し、トリリニアダイアグラム解析を行い、地下水を特徴づけた。

2.2 土壌全含有量および溶出量の測定 市内を 3km で区画し、1 区画に 1 地点の土壌ボーリング試料を入手し、土壌試料中のふっ素の全含有量および溶出量を測定した。全含有量は、土壌試料をアルカリ溶融後イオン電極法にて定量し、溶出量は、水溶出後イオンクロマトグラフ法にて定量した。本報告では、31 地点延べ 609 試料の分析結果を用いた。

2.3 高濃度土壌試料の SEM-EDS 分析 土壌全含有量および溶出量測定結果で、高濃度のふっ素が認められた試料について、SEM-EDS 分析を行い、元素マッピングにて解析した。

3. 実験結果

3.1 地下水のイオンバランス解析結果 市内の地下水についてトリリニアダイアグラム解析を行った。その結果、市内西部(西区, 中村区)地下水は、Na-HCO₃ 型のタイプが多く、停滞性の地下水パターンを示した。また、このタイプの地下水において、ふっ素濃度が高い試料が多かった。

3.2 土壌全含有量および溶出量の測定結果 土壌全含有量の測定結果では、市内西部で比較的高い濃度を示すものの、東部にも高い試料が認められ、地域的傾向は認められなかった。一方、土壌溶出量では、市内西部で高濃度を示す試料が多く存在し、中央部から東部では、低い値となった。これは、地下水中のふっ素濃度分布と同様な傾向であった。

3.3 高濃度試料の SEM-EDS 分析結果 高濃度試料に関して、元素マッピングを行ったが、フッ化鉱物として知られている水晶石や螢石に含まれる特徴的な元素の濃集は認められなかった。

4. 考察

島田³⁾によると、地下水中の高濃度ふっ素の起源として、pH が弱アルカリ性を示す場合、ふっ素含有鉱物(黒雲母, 白雲母, 角閃石, イライト)から、イオン交換によって水中に浸出することがあると報告しており、名古屋市西部における地下水中のふっ素は、弱アルカリ性の停滞性地下水タイプであり、高濃度を示した試料においてもフッ化鉱物の濃集が認められなかったことから、この機構により浸出していると考えられた。

参考文献

- 1)山守英朋ら,2014. 第 48 回日本水環境学会講演要旨集,563.
- 2)増永信夫ら,2008. 愛知県環境調査センター所報 36, 23-27.
- 3)島田允堯, 2011. 応用地質技術年報 30, 3-29.

LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究 (74)

折原智明¹⁾, 長谷川 瞳, 平生進吾, 伊藤朋子²⁾, 小野純子³⁾, 吉野共広⁴⁾,
八木正博⁴⁾, 山本浩司⁵⁾, 浦山豊弘⁵⁾, 大月史彦⁵⁾, 飛石和大⁶⁾

¹⁾ 札幌市衛生研究所, ²⁾ 岩手県環境保健研究センター, ³⁾ 大阪府立環境農林水産総合研究所, ⁴⁾ 神戸市環境保健研究所, ⁵⁾ 岡山県環境保健センター, ⁶⁾ 福岡県保健環境研究所

第 28 回環境化学討論会 (埼玉県さいたま市) 2019 年 6 月

【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。

【方法】

LC/MS による(1) 水質試料中のアジスロマイシン、(2) 底質試料中のポリカーバメートの分析法を検討した。

【結果と考察】

(1) 水質試料中のアジスロマイシンの分析

[概要] アジスロマイシン (Azithromycin) は、15 員環マクロライド系抗生物質で、分子量は 785.02。日本ではジスロマックという名称で広く使用されている。15 員環に窒素原子が入っているという構造に由来し、長時間体内に留まる特徴がある。環境水中に存在するアジスロマイシンを LC/MS/MS で定量する方法を検討した。

[方法] 水質試料 200mL にサロゲート溶液を添加し十分に混和したのち、0.1%ギ酸含有メタノール 10mL および超純水 10mL でコンディショニングした固相カートリッジに通水する。通水終了後は 0.1%ギ酸含有 10%メタノール水溶液 20mL で洗浄した後、乾燥させる。その後、0.1%ギ酸含有 60%メタノール水溶液 3mL で溶出する。溶出液は窒素吹き付けにより 1mL 程度まで濃縮し、メタノールを用いて 2mL に定容し、試験液とする。

[結果] アジスロマイシンの検出下限値は河川水で 0.0008 µg/L, 海水で 0.0020 µg/L であった。また、名古屋市内環境水を用いた添加回収試験における回収率は、河川水で 104%、海水で 98%であった。名古屋市内の環境水からは、いずれの試料からも検出され、その濃度範囲は 2.8~960 ng/L であった。予測無影響濃度(PNEC)は 69 ng/L であることから、PNEC の 10 倍以上の濃度が検出され、今後の詳細調査が必要である可能性が示唆された。

(2) 底質試料中のポリカーバメートの分析

[概要] ビス(N,N-ジメチルジチオカルバミン酸)N,N'-エチレンビス(チオカルバモイルチオ亜鉛) (別名: ポリカーバメート) は、かつて殺菌剤として使用されてきた農薬の一つである。今回、底質中に残留するポリカーバメートを LC/MS/MS で定量する方法について検討を行った。

[方法] ポリカーバメート自体を直接検出するのではなく、アルカリ分解後メチル誘導体化して得られるエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル (EBDC-2Me) 及びジメチルジチオカルバミン酸メチル (DMDC-Me) を測定し、EBDC-2Me からポリカーバメートに換算して定量を行った。底質に 5%システイン-EDTA 溶液でアルカリ分解と同時に分解生成物であるエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム (EBDC-2Na) を抽出した。硫酸ジメチルを添加して、EBDC-2Me に誘導体化を行い、固相抽出により試験溶液を得る分析法を検討した。

[結果] 今回、ヘドロ状であった底質から間隙水を取り除いた底質試料にポリカーバメートを添加した添加回収試験を行った。その結果、底質量が 10 g-wet の場合、EBDC-2Me が全く検出されなかった。一方、底質量を 5 g-wet 程度にすると 40%程度の回収率が得られた。同様に、底質量を減じることで回収率が徐々に改善し、1~2 g-wet 程度では、概ね 80%程度の回収率を得ることができた。底質中の夾雑物の多寡が回収率に影響を及ぼしていると考えられる。今後、底質中の夾雑物の除去などのクリーンアップ手法の検討が必要と思われる。

名古屋市河川における医薬品類の濃度分布

長谷川 瞳, 平生進吾

第 22 回日本水環境学会シンポジウム（北海道札幌市）2019 年 9 月

1. はじめに

国内外において、新規に製造・使用される化学物質の種類は年々増加しており、2015 年には米国化学会に 1 億種目の化学物質が登録された。人口増加や高齢化社会という背景の中、医薬品類の種類・使用量も年々増加している。

医薬品の場合、農薬や工業製品材料と比較すると、その製造量は少ない。しかし、低用量であっても薬理活性を持つ医薬品が環境中へ放出された場合、水環境中に生息する生態系への毒性影響や薬物耐性菌の発生、飲料水を通じたヒトへの健康影響などが懸念されている。欧米では 1990 年代後半から医薬品による水環境汚染が問題視されるようになってきており、近年、日本国内でも、水環境中に存在する医薬品類の研究結果が報告されている。医薬品の種類は非常に多く、リスクが高い可能性のあるものに絞り込んだ調査が必要であると考えられる。

そこで、本研究では名古屋市河川水について、LC/Q-TOF-MS を使用し、医薬品類に関してターゲットスクリーニングを行い、強度の高かったものについて調査対象物質として選定した。下水処理場の影響を受けると考えられる地点も含めて、名古屋市河川 31 地点で調査を行った。以下、調査結果について報告する。

2. 実験方法

分析対象物質は、LC/Q-TOF-MS を使用し、医薬品類 105 種に関してターゲットスクリーニングを行い、強度の高かったものを中心に 33 種類を選定した。前処理は、250mL の環境水試料をメタノールと精製水でコンディショニングした Oasis HLB を用いて固相抽出し、6 mL のメタノールで溶出した。窒素吹きつけにより 0.5mL 程度まで濃縮後、メタノールにて 1 mL に定容し、LC/Q-TOF-MS および LC/MS/MS にて測定を行った。

3. 結果

名古屋市内の 31 地点において、2019 年 5 月および 7 月に採水を行った。測定対象とした医薬品類は多くの地点で検出された。高濃度で検出されたのは、抗アレルギー薬の Fexofenadine や気管支拡張剤の Theophylline、マクロライド系抗生物質の Azithromycin、高血圧治療薬の Telmisartan など、いずれも最高濃度は 1000 ng/L を超える結果となった。他には、かゆみ止めとして使用されている Crotamiton や DEET、カフェインなども高濃度であった。全体的には抗生物質および高血圧治療薬が数種類にわたり濃度が高かった。下水処理水が流入する堀川の地点と、流入しない支流の地点の結果を比較すると、検出濃度に大きな差があり、下水処理場が医薬品類の大きな排出源となっていることが示唆された。また、抗生物質として使用されている Clarithromycin や Azithromycin は多くの地点において PNEC の値 (52 ng/L および 20 ng/L) を越える検出濃度であった。

本研究の一部は環境省環境研究総合推進費（課題番号 5-1954）により行った。

化学物質環境実態調査 分析法開発調査

～水質試料中アジスロマイシンの分析～

長谷川 瞳, 平生進吾

令和元年度環境科学セミナー（東京都墨田区）2020 年 1 月

アジスロマイシン (Azithromycin) は, 15 員環マクロライド系抗生物質で, 分子量は 785.02 である. 日本ではジスロマックという名称で広く使用されている. 15 員環に窒素原子が入っているという構造に由来し, 長時間体内に留まる特徴がある. 環境水中に存在するアジスロマイシンを LC/MS/MS で定量する方法を検討した.

水質試料 200 mL にサロゲート溶液を添加し十分に混和したのち, 0.1%ギ酸含有メタノール 10 mL および超純水 10 mL でコンディショニングした固相カートリッジに通水した. 通水終了後は 0.1%ギ酸含有 10%メタノール水溶液 20 mL で洗浄した後, 乾燥させた. その後, 0.1%ギ酸含有 60%メタノール水溶液 3 mL で溶出した. 溶出液は窒素吹き付けにより 1 mL 程度まで濃縮し, メタノールを用いて 2 mL に定容し, 試験液とした.

アジスロマイシンは機器のあらゆる部分に吸着しやすいため, サンプル測定ごとにカラムやシリンジの洗いを十分に行う必要がある. 洗浄液はギ酸酸性にしておくことと洗浄効果が高い.

アジスロマイシンの検出下限値は河川水で 0.0008 $\mu\text{g/L}$, 海水で 0.0020 $\mu\text{g/L}$ であった. また, 名古屋市内環境水を用いた添加回収試験における回収率は, 河川水で 104%, 海水で 98%であった. 名古屋市内の環境水からは, いずれの試料からも検出され, その濃度範囲は 2.8~960 ng/L であった. 予測無影響濃度 (PNEC) は 69 ng/L であることから, PNEC の 10 倍以上の濃度が検出され, 今後の詳細調査が必要である可能性が示唆された.

名古屋市河川において高リスクが懸念される医薬品の実態調査

長谷川 瞳, 平生進吾

第 54 回日本水環境学会年会（岩手県盛岡市）2020 年 3 月

1. はじめに

国内外において、人口増加や高齢化社会という背景の中、医薬品の種類・使用量は年々増加している。医薬品類の製造量は、農薬や工業製品材料などと比較すると少ないが、低用量であっても薬理活性を持つ医薬品が環境中へ放出された場合、水環境中の生態系への影響や薬物耐性菌の発生、飲料水を通じたヒトへの健康影響などが懸念される。欧米では 1990 年代後半から医薬品による水環境汚染が問題視されるようになってきており、近年、日本国内でも、水環境中に存在する医薬品類の研究結果が報告されている。医薬品の種類は非常に多いため、高リスクが懸念される物質に絞り込んで調査を行う必要であると考えられる。

そこで、本研究では名古屋市河川水中の医薬品類に関してターゲットスクリーニング分析を行い、予測無影響濃度(PNEC)と比較して、簡易的にリスク評価を行い、高リスクが懸念される物質を選定した。下水処理場の影響を受けると考えられる地点も含めて、名古屋市河川において調査を行ったので、以下、調査結果について報告する。

2. 実験方法

前処理した河川水試料は、LC/Q-TOF-MS を使用し医薬品類 105 種に関してターゲットスクリーニングを行った。簡易定量できた物質について、各物質の環境中濃度(MEC)と、予測無影響濃度(PNEC)を比較し、PNEC/MEC が 1 程度、またはそれ以上となった物質、PNEC が不明であるが MEC が高い物質を調査対象物質として選定した。調査は名古屋市内のすべての河川で、少なくとも 1 地点以上、下水処理場の影響を受けると考えられる地点も含めて、31 地点でサンプリングを行った。2019 年 5 月から 2020 年 3 月まで隔月で計 6 回の調査を行った。前処理は、250mL の環境水試料をメタノールと精製水でコンディショニングした Oasis HLB を用いて固相抽出し、6 mL のメタノールで溶出した。窒素吹きつけにより 0.5mL 程度まで濃縮後、メタノールにて 1 mL に定容し、LC/Q-TOF-MS および LC/MS/MS にて測定を行った。

3. 結果

測定対象とした 13 種類の医薬品類のうち、Ketoprofen 以外の 12 種については、31 箇所の調査地点、すべてにおいて検出された。特に、マクロライド系抗生物質の Clarithromycin や Azithromycin、Erythromycin は河川中の検出濃度が PNEC の値を大幅に上回る結果となった。

下水処理水が流入する地点(地点番号 1~5, 10~12)と、流入しない支流の地点の結果を比較すると、検出濃度に大きな差があり、下水処理場が医薬品類の大きな排出源となっていることが示唆された。季節変動を見ると寒くなる時期に濃度が高くなる傾向がみられた。他の測定対象物質については、高血圧治療薬の Telmisartan や Valsartan は、いずれも最高濃度が 500 ng/L を超える結果となった。Carbamazepine や Diclofenac は濃度は高くないものの、PNEC 値に近い濃度で検出され、環境への影響が懸念される。

本研究の一部は環境省環境研究総合推進費（課題番号 5-1954）により行った。

水質中のポリカーバメートの分析

平生進吾, 長谷川 瞳

令和元年度東海地区環境試験研究機関会議 水質・化学物質分科会
(愛知県名古屋市) 2020 年 1 月

水質中に含まれるビス(*N,N*-ジメチルジチオカルバミン酸)*N,N'*-エチレンビス(チオカルバモイルチオ亜鉛)(別名: ポリカーバメート) 及びビス(*N,N*-ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛(別名: ジラム)の一斉分析法を開発した。本法におけるポリカーバメートの MDL 及び MQL は, 0.0027 µg/L および 0.0072 µg/L であり, 1.21 から 242 ng/mL の濃度範囲(EBDC-2Me の濃度範囲: 0.50-100 ng/mL)で検量線の直線性が確認された。河川水及び海水にポリカーバメートを 10 ng 添加した際の回収率は, 概ね 70%以上であった。同様に, 本法におけるジラムの MDL 及び MQL は, 0.040 µg/L 及び 0.10 µg/L であり, 5.67 から 113 ng/mL の濃度範囲(DMDC-Me の濃度範囲: 5.0~100 ng/mL)で検量線の直線性が確認された。河川水及び海水にジラムを 80 ng 添加した際の回収率は概ね 70~90%程度であった。

以上の結果から, 本法は環境水中の 0.003 µg/L オーダーのポリカーバメート及び 0.05 µg/L オーダーのジラムの検出に適用できるものと判断される。

また, 本法を名古屋市内河川水及び海水に適用したところ, 河川水及び海水からポリカーバメート及びジラムは検出されなかった。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 17 年度化学物質分析法開発調査(その 3) マンコゼブ、マネブ、ジラム、ポリカーバメート, 456-470 (平成 18 年 7 月)
- 2) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 17 年度化学物質分析法開発調査(その 3) マネブ、ポリカーバメート, 471-489 (平成 18 年 7 月)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 17 年度化学物質分析法開発調査(その 3) マネブ、ポリカーバメート, 490-506 (平成 18 年 7 月)
- 4) 巴山 忠: LC-MS/MS による環境負荷化学物質の分析に関する研究, 福岡大学薬学集報/Pharmaceutical Bulletin of Fukuoka University, 8, 84-99 (2008)
- 5) 木下輝昭, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, 栗田雅行: 硫酸ジメチル誘導体化-LC/MS/MS による水道水中のジチオカルバメート系農薬類の分析法の検討, 東京都健康安全研究センター年報 Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health, 66, 261-266 (2015)
- 6) 高木総吉, 吉田 仁, 小泉義彦, 安達史恵, 中島孝江, 田中栄次, 足立伸一: 誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法を用いた水道原水および水道水中ジチオカルバメート系農薬の定量, 環境化学 Journal of Environmental Chemistry, 26 (3), 141-147 (2016)
- 7) 東京有機化学工業(株)農薬技術センター: ポリカーバメートの毒性試験の概要, 農薬時報別冊「農薬技術情報」, 14, 14-18 (1993)

LC/Q-TOFMS による水質中の化学物質の高分解能 MS 測定 及び多変量解析

平生進吾, 長谷川 瞳

第 54 回日本水環境学会年会 (岩手県盛岡市) 2020 年 3 月

1. はじめに

河川や海域などの水中には, 種々の化学物質が含まれている. これまでの分析手法は, ターゲットとなる化学物質をあらかじめ設定する必要がある, 未知の化学物質などを補足することは困難であった. 一方, 未知化学物質の探索や試料間の差異を明らかにすることを目的として, LC/Q-TOFMS を用いた測定例なども多く報告されてきた. そこで, 本研究において, 名古屋市市内における複数の河川や海域中のから抽出した試験液を対象として, LC/Q-TOFMS 測定を行った. また, 得られたマスペクトルデータを用いて多変量解析の手法の一つである主成分分析を適用し, 特徴的な化学物質の成分の探索や河川や海域などの試料の差異などの解析を試みた.

2. 実験方法

- (1) 試料 水質試料については, 2018 年 1 月から 10 月にわたって, 毎月河川 10 地点と海域 5 地点の計 15 地点で採取した. これらの水質試料から既報¹⁾のとおり固相抽出法により試験溶液を得た.
- (2) LC/Q-TOFMS 測定 得られた試料溶液を LC/Q-TOFMS に導入して測定を行なった.
- (3) 多変量解析 得られたマスペクトルを基にして, 多変量解析の一つである主成分分析を行った.

3. 実験結果と考察

図 1 に, 2018 年 4 月のデータを基にした主成分得点を示す. 図 1 から, ブランクと各試料間との差異は, 主に第 1 主成分に起因していた. また, 荒子川ポンプ所と東海橋については, これら以外の測定地点に対して第 2 主成分 (縦軸) に起因するものと判断できた. このような傾向は, 4 月だけでなく概ね毎月に見られ, これらの 2 地点は他の河川や海域とは大きく異なった化学物質を含有していることが推定された.

図 2 に, 2018 年 4 月のデータを基にした因子負荷量を示す. 図 2 から, 質量数 518.1320 や 572.3923 などが抽出できた. 同様に, 各月で共通して顕著な影響を及ぼしている質量数を検索した結果, 質量数 518.1320 及び 484.2689 が抽出できた. これらの質量数は, マスペクトルや精密質量数などから, 塩素などのハロゲン元素を含んでおらず, リンや硫黄などの元素を含んでいる有機物であることが推定できた.

参考文献

- 1) 平生進吾, 長谷川 瞳, 鈴木 茂: 名古屋市市内河川及び海水中残留農薬の月間変動に関する多変量解析, Journal of Environmental Chemistry, 28, 141-150 (2018)

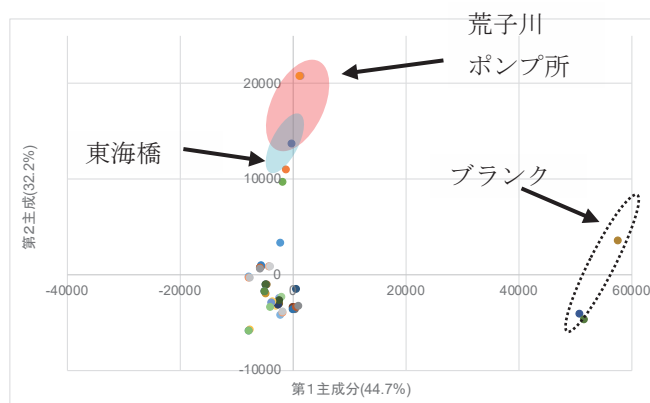


図 1 2018 年 4 月の主成分得点

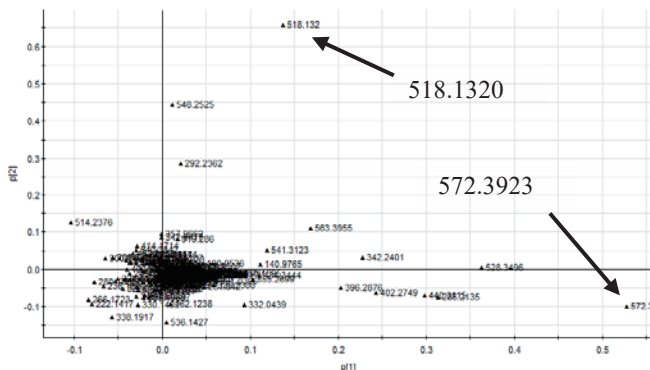


図 2 2018 年 4 月の因子負荷量

平成 28・29 年度における中川運河の水質の変化

岡村祐里子, 大畑史江, 榊原 靖

第 34 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会（大阪府大阪市）2020 年 1 月

はじめに

中川運河は潮の干満の影響を受けない閘門式運河である。塩分による鉛直方向の密度差が形成されやすく、夏季を中心に貧酸素水塊が発達しやすい。運河北部に位置する露橋水处理センターは、改築工事のために平成 16 年以降は運転を停止していたが、平成 29 年に再稼働し、現在は処理水を中川運河に放流している。

水温の高い淡水である水处理センター放流水が大量に流入することは、海水が大半を占める中川運河の水質に大きな影響を及ぼす。露橋水处理センター改築工事前の中川運河では、水温の高い大量の淡水が流入することで、季節を問わず強固な密度成層を形成していたことが明らかとなっている。改築後の露橋水处理センターから放流水が流入することで、再び一年を通じて強固な密度成層が形成され、下層の貧酸素化がすすむ可能性が考えられた。一方で、中川運河の水質の有機性汚濁の主たる原因は内部生産によるものである。改築後の露橋水处理センターからの放流水は、停滞しやすい運河北部の水交換性を改善すべく高度処理水を運河北端から放流するなど考慮されており、水循環性の向上から特に運河北支線、東支線の水質が改善されるという期待もあった。

以上をふまえ、露橋水处理センター再稼働の前後で中川運河の水質にどのような変化がみられるかを調査したので報告する。

結果および考察

調査結果を図に示した。なお、露橋水处理センターは運転準備のため平成 29 年 1 月より北支線に放流を開始し、段階的に放流量を増やして平成 29 年 9 月より本格的に稼働している。また、平成 29 年 10 月より松重ポンプ所から堀川への排水量が増加している。

処理水の放流が開始された平成 29 年 1 月以降は調査を実施した全ての地点・深度において、放流前と比較して塩分濃度の低下が認められた。温かい淡水である放流水は塩分濃度と水温の双方に影響を与えており、密度を計算すると、放流前の平成 28 年 5 月および 11 月には上層・下層間の密度差が解消していたのに対し、放流開始後は季節を問わず上層・下層間に密度差が生じていることがうかがえた。

溶存酸素と硫化物イオンおよびリン酸態リンの測定結果から、放流開始後は以前と比較して夏季における下層の還元的環境が改善されていると推察された。この要因としては、放流水から供給される溶存酸素および硝酸性窒素が酸化的環境を助長している可能性が考えられる。各地点の形態別窒素の分析結果から、放流が開始された以降は、特に下層において、放流開始以前にはほとんど含まれていなかった硝酸性窒素の比率が大きく上昇していることが読み取れる。無酸素条件下では底質直上に存在する硝酸性窒素が酸化剤として働く報告例もあることから、下層にまで硝酸性窒素がいきわたることで酸化的環境を維持し、短期的な無酸素の解消をもたらしたのではないかと推察された¹⁾。一方で、平成 29 年の夏季も下層では貧酸素状態が依然として確認されており、平成 29 年 7 月の猿子橋下層からは硫化物イオンも検出されていることから、根本的な貧酸素状態の解消にまでは至っていないことがうかがえた。

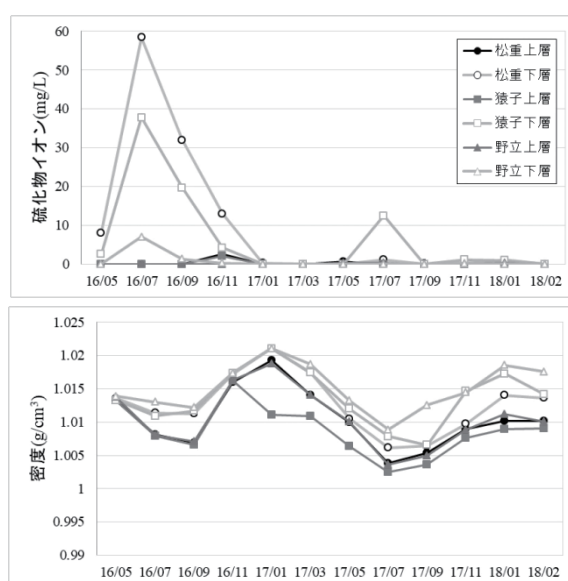


図 水質分析結果

参考文献 1) 東京都環境科学研究所年報, 54-55 (2018)

名古屋市内ため池の生物調査について

榊原 靖，大畑史江，岡村祐里子

第 22 回自然系調査研究機関連絡会議 調査研究・活動事例発表会 (福井県三方上中郡) 2019 年 11 月

名古屋市には、現在、東部丘陵地（守山区，名東区，天白区）から緑区にいたる地域を中心に 100 余りのため池が残存している。わずか 50 年ほど前（1965 年）には 360 箇所を数えたという記録もある。200 万を越える人口を擁する大都市にあってこのように多くのため池が存在することは当地域の特色といえる。元来ため池は水田灌漑を目的として築造されたものであるが、農地の消滅によってその利水機能はほとんど失われた。現在では、河川の維持用水としての利用や洪水調節の役割とともに、都市公園に必要な水辺として、あるいは多様な生物が生息できる場としての役割が期待されるなど、機能の多様化が認められる。

当センターでは、長期にわたってため池に生息する生物について調査を続けてきた。もともとは水質汚濁指標のひとつという位置づけで取り組んできた調査であるが、近年になって、生態系の保全・再生や生物多様性保全といった観点も加わってきている。ため池に生息する生物は、鳥類・爬虫類・両生類・魚類・甲殻類・水生昆虫・環形動物・貝類・水生植物・輪虫類・原生動物・藻類・細菌・その他諸々にわたり、実に多様である。このうち、魚類・底生動物・動植物プランクトン・付着珪藻について生息状況を調べてきた。その中で水生昆虫と魚類についてみると、これまでの調査で、水生昆虫 85 分類群（カゲロウ目 4，トンボ目 21，カワゲラ目 1，半翅目 16，広翅目 1，トビケラ目 5，鱗翅目 1，甲虫目 22，双翅目 14）と魚類 20 分類群が確認されている。継続して調査している 12 箇所のため池についてそれぞれの確認数をみると、水生昆虫で 13～35 分類群，魚類で 3～10 分類群となる。このように池によって多様性が異なることの要因として、様々なこと（池の周辺の利用状況，護岸の形態や材質，水質，面積，水深，水生植物の有無と量，外来生物の有無と量など）が考えられるが，どのような要因の影響が大きいのか検討している。

都市化に伴って埋め立てられたり，放置されて水質が悪化したりして人々の生活から切り離されつつある，というのがため池の現状といえようが，近年，全国各地でため池を保全しようという動きがみられるようになった。この動きの背景には，ため池を文化遺産と位置づけて，歴史的価値や日本の原風景としての価値を認めようという共通認識がある。多面的な機能を持つという新たな視点からため池の保全を図ることが今後の課題である。

中川運河における多項目水質計による水質調査結果

河野孝明, 高柳聡子¹⁾, 近藤盛英²⁾

¹⁾ 名古屋市名東保健福祉センター, ²⁾ 元名古屋市環境科学調査センター

第 65 回名古屋市公衆衛生研究発表会 (名古屋市) 2019 年 5 月

令和元年度愛知県公衆衛生研究会 (愛知県知多郡) 2019 年 12 月

はじめに

中川運河では, しばしば魚の大量死が発生している. そのため, 本市では死魚発生の原因究明の一助とするため, 多項目水質計を用いて水質測定を行い, 詳細な水質変化の把握に努めている.

平成 29 年 12 月に今後の測定地点を検討するため, 東海橋付近で深さ別 3 層の測定を行ったところ, 水面下 1.5 m 付近の塩分濃度のみ日変動しているような動きを確認した.

中川運河では, 水質浄化施策の一つとして, 中川口取水口 (南の端) から海水を運河内に取水し, 松重ポンプ所 (北の端) から運河内の水を堀川へ排出しており, 水面下 1.5 m の塩分濃度の日変動の要因が, 当該取水によるものと推測し, 検証するとともにメカニズムについて調査した.

調査方法等

(1) 地点別の塩分濃度変化調査

多項目水質計を, いろは橋 (中川口取水口からの距離約 500 m), 東海橋付近 (中川口取水口からの距離約 1.8 km) に設置し, 塩分濃度の変化を調査した.

(2) いろは橋付近の深さ別の塩分濃度分布調査

いろは橋付近で, 水面から 50 cm 刻みで塩分濃度の分布状況を調査した.

調査結果

(1) 地点別の塩分濃度変化調査

取水を行った日と, 塩分濃度が変化した日が一致した.

(2) いろは橋付近の深さ別の塩分濃度分布調査

水面下 1.5 m~2.0 m の間に塩分濃度が急変している個所が確認できた.

まとめと考察

(1) 取水による影響について

地点別の塩分濃度変化調査の結果から, 塩分濃度の変化は, 中川口取水口からの取水によるものと考えられる.

(2) 塩分濃度の変化が確認できる理由について

深さ別の塩分濃度分布調査の結果から, 水面下 1.5 m~2.0 m の間に塩分躍層 (塩分が急変している個所) が形成されていることが分かった.

取水前には多項目水質計が躍層の上に位置していたが, 取水開始後に比重の大きい海水が運河底に流れ込むことで運河内の水が下から押し上げられ, 躍層の位置も上に移動することにより, 多項目水質計が塩分濃度の高い層に入ること, 塩分濃度の変化が確認できたと推察された.