

2 学会等発表

化学物質分析法開発に関する基礎的研究（1）

長谷川瞳, 平生進吾, 折原智明¹⁾, 小野純子²⁾, 梶拓也³⁾, 辻本真弓⁴⁾, 吉野共広⁵⁾,
八木正博⁵⁾, 堀切裕子⁶⁾, 飛石和大⁷⁾

¹⁾札幌市衛研, ²⁾大阪府環農水研, ³⁾兵庫県環研セ, ⁴⁾奈良県景環セ, ⁵⁾神戸市健科研,
⁶⁾山口県環保セ ⁷⁾福岡県保環研

第29回環境化学討論会（大阪府豊中市）2021年6月

1 はじめに

確立した測定法が無い環境中に存在する様々な化学物質について、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 方法

底質試料中の2-ベンジリデンオクタナールの分析方法を検討した。

3 底質試料中の2-ベンジリデンオクタナールの分析

[概要] 2-ベンジリデンオクタナールは、香料として手洗い石鹸や洗剤、化粧品などに広く使用されている。LogPowの値も大きいので、環境水中へ放出されたのち、底質へ吸着する可能性も高いので、底質中の2-ベンジリデンオクタナールをLC/MS/MSで定量する方法を検討した。

[方法] 遠沈管へ底質試料を5gはかり取り、サロゲート溶液を添加する。アセトン50mLを添加後、超音波抽出を10分間行う。遠心分離後、上澄み用液を分取し、再度アセトン50mLを添加して超音波抽出を行う。抽出液を合わせて、濃縮し、20mLに定容する。そのうち2mLを分取し、Inertsep GCへ負荷させ、アセトン10mLで溶出する。窒素吹付で濃縮後、2mLに定容し、試験液とする(Fig.1)。

[結果] 標準液による装置検出下限値(IDL)は0.108 pgで、試料換算値では0.00022 µg/g-dryとなった。また、本分析法における検出下限値(MDL)は0.0015 µg/g-dryであった。名古屋市内河川や名古屋港の底質を分析したところ、いずれの地点からも2-ベンジリデンオクタナールが検出され(Fig.2)、市内広範囲に存在していることが示唆された。環境中にも広く存在し、身近なものにも多く使用されている物質であるため、分析の際にはコンタミネーションに細心の注意を払う必要がある。

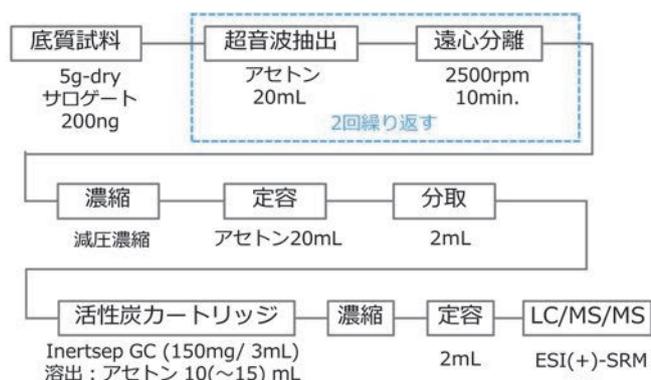


Fig.1 分析方法のフローチャート

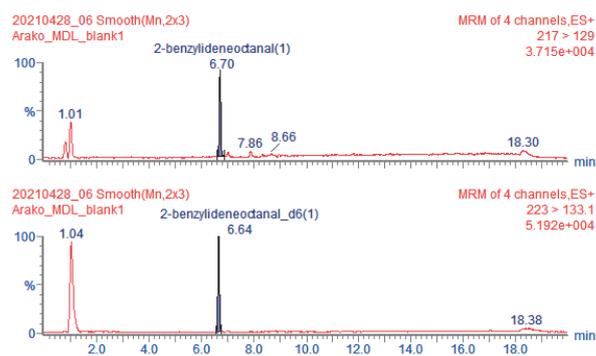


Fig.2 名古屋市内河川底質のクロマトグラム

化学物質分析法開発に関する基礎的研究 (1)

平生進吾, 長谷川瞳, 折原智明¹⁾, 小野純子²⁾, 梶拓也³⁾, 辻本真弓⁴⁾, 吉野共広⁵⁾,
八木正博⁵⁾, 堀切裕子⁶⁾, 飛石和大⁷⁾

¹⁾札幌市衛研, ²⁾大阪府環農水研, ³⁾兵庫県環研セ, ⁴⁾奈良県景環セ, ⁵⁾神戸市健科研,
⁶⁾山口県環保セ, ⁷⁾福岡県保環研)

第29回環境化学討論会(大阪府豊中市)2021年6月

1 はじめに

確立した測定法が無い環境中に存在する様々な化学物質について, 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 方法

水質試料中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の分析法を検討した.

3 水質試料中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の分析

【概要】トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩である塩化物は, 一般にコンデショニング剤原料, 帯電防止剤などとして使用されている. 日本国内において, 平成29年度に395トン製造・輸入された. この物質が環境中に排出された場合, およそ5%程度が水質に, 50%程度が底質に, 45%程度が土壌に存在すると分配予測されている. 但し, 環境中における分解性は現在不明である. このように, この物質が底質や土壌へ吸着し, 継続的に水質へと移行することで環境中に残留する可能性がある. そこで, 水質中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩をLC/MS/MSで定量する方法を検討した.

【方法】水質試料100 mLに対して, 6 mol/L塩酸を1 mL添加して酸性にした. 固相カートリッジに通水後, バックフラッシュによりメタノール8 mLで溶出させた. メタノールを用いて10 mLに定容し, LC/MS/MSで定量を行った.

【結果】この物質は, 配管等の分析機器の内部から溶出することが確認され, 流路の洗浄等の措置を講じても改善ができなかった. そのため, Fig.1のように, リテンションギャップカラム (GLサイエンス製 Delay column for PFAS) を使用することで, 注入液中の該当物質と分析機器の内部から溶出する該当物質を分離して分析を行った. 標準液による装置検出下限値(IDL)は0.15 pgで, 試料換算値では0.0015 µg/Lとなった. また, 本分析法における検出下限値(MDL)は0.0022 µg/Lであった. 名古屋市内河川や名古屋港の水質を分析したところ, いずれの地点からもトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩が0.02 µg/L程度の濃度で検出された.

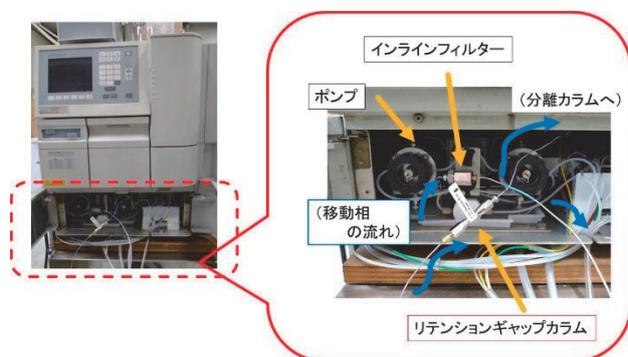


Fig.1 リテンションギャップカラムの装着

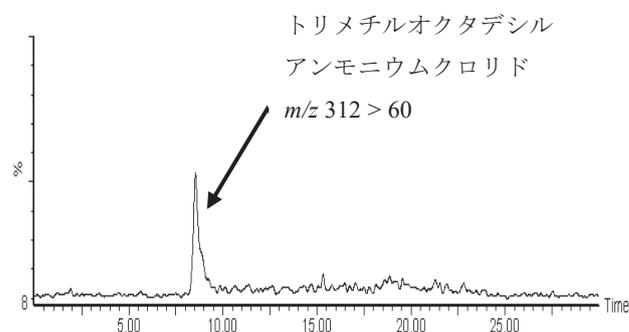


Fig.2 名古屋市内河川水のクロマトグラム

名古屋市における 2003 年度から 2018 年度の

PM_{2.5} 濃度の変動と発生源対策

山神真紀子，池盛文数，久恒邦裕，中島寛則，上田佳代¹⁾，若松伸司²⁾，長田和雄³⁾

¹⁾ 北海道大学大学院医学研究院

²⁾ 一般財団法人大気環境総合センター

³⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科

第 38 回エアロゾル科学・技術研究討論会（オンライン開催）2021 年 8 月

名古屋市における PM_{2.5} の主要成分の大気中濃度とその排出量の長期的な傾向を比較し、発生源対策が名古屋市の PM_{2.5} 濃度に与える影響について検討した。名古屋市の PM_{2.5} 濃度は、2003 年度から 2018 年度の 16 年間で 53% (13.6 μg/m³) 減少した。PM_{2.5} 中の EC 濃度の低下は、ディーゼル車の排出ガス規制による効果が大きかったことがわかった。SO₄²⁻濃度は国内対策による効果は限定的で、中国からの越境汚染や火山など、国内対策以外の影響が大きいことが示唆された。OC 濃度は、固定発生源に対する VOC 排出規制や自動車、建設機械等からの VOC 削減など、国内対策の効果が見られた。しかし、2016 年度以降は VOC 削減の効果が見られず、植物などの未把握分の影響も大きいことが示唆された。NO₃濃度は自動車、建設機械等、固定発生源の順に削減効果が大きかった。今回、PM_{2.5} の主要成分濃度と排出量の関係性から、PM_{2.5} 濃度の低下に有効であった国内対策が明らかとなった。また、近年対策の効果が OC 濃度には見られていないなど、成分ごとの課題が明らかとなった。

名古屋市におけるニトロ芳香族炭化水素類の発生源解析

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 38 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (オンライン開催) 2021 年 8 月

1. はじめに

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. 人為起源として知られているトルエンを代表とした人為起源揮発性有機化合物 (AVOC) 由来の二次生成は有機炭素の重要な生成・発生源として知られており, その指標物質としてニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) が報告されている. しかし, 成分によってはバイオマス燃焼由来の VOC から二次生成することが知られており, 実際の大气中 NAHCs の発生・生成起源は不確定要素が残っている. そこで, 本研究では名古屋市内の PM_{2.5}について NAHCs の測定を行い, その生成・発生源について考察した.

2. 方法

2014–16 年度の 3 年間に実施された PM_{2.5}成分調査の石英繊維フィルターを, NAHCs と有機トレーサー成分の測定に用いた. PM_{2.5}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) において, 24 時間捕集した. 捕集ろ紙に内標準物質を添加後, ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒 (2:1) に浸透させ, 有機トレーサー成分や NAHCs を超音波抽出 (20 分) した. 抽出液を二つに分け, LC-MS/MS により negative-ESI 法で NAHCs を測定した. また, シリル誘導体化 GC-MS 法で有機トレーサー成分を分析した.

3. 結果と考察

ニトロフェノール類は, 冬に季節平均濃度が高かった. 2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールは, すべての季節で自排局の濃度が高かった. 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-ニトロサリチル酸と 5-ニトロサリチル酸は, 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, 3-と 5-ニトロサリチル酸と異なり, 夏に濃度が高かった. ニトロカテコール類は夏に自排局, 他の季節は一般局で濃度が高く, 季節平均値は両地点とも秋冬が春夏よりも高かった. また, 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-ナフトールは, 季節を通して自排局が高濃度であった.

PMF 解析により 11 因子が抽出されたが, ニトロサリチル酸類は, 自動車排ガス起源, 重油起源, 人為起源二次生成粒子で 6 割以上を説明可能であった. 3,5-ジニトロサリチル酸は重油起源で約 50%が説明可能であったが, この因子が高濃度になる夏において, 重油燃焼の指標であるバナジウムと強い相関が見られなかった. 3,5-ジニトロサリチル酸と V は夏に高濃度になるため, 全季節をまとめた PMF 解析では同じ因子にまとめられた可能性が考えられる. ニトロカテコール類はその約 80%がバイオマス燃焼で説明可能であり, 強くその影響を受けていると考えられた.

濃尾平野の港湾部および内陸部における冬季の PM_{2.5} 高濃度

要因解析-有機トレーサー成分の特別観測-

池盛文数, 山神真紀子, 久恒邦裕, 長田和雄¹⁾

¹⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科

第 38 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (オンライン開催) 2021 年 8 月

1. はじめに

PM_{2.5} は環境基準が設定された 2009 年当時に比べ年々減少傾向にあり, 2018 年には環境基準の達成地点が全国の 9 割を超えたが, 都市域の港湾部, 瀬戸内や九州北部などで環境基準が未達成となっている. また, 短期基準である日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度現象もまだしばしば起こっており, その原因解明が必要である. 本研究では, 濃尾平野の港湾部 (都市部) と内陸部 (都市郊外部) において, 2016 年 12 月の PM_{2.5} 質量濃度自動測定機から得られた特別スポットについて有機トレーサー成分の測定を行い, PM_{2.5} の高濃度化現象について考察を行った.

2. 方法

PM_{2.5} の捕集と PM_{2.5} 質量濃度および OBC (光学的黒色炭素) の 1 時間値測定は, 都市部として名古屋市環境科学調査センター (名古屋市南区, 以下, NCIES), 内陸部として滝学園 (江南市, 以下, Konan) において, 微小粒子状物質自動計測器 (PM712, 紀本電子工業製) により有機トレーサー成分はシリル誘導体化 GC-MS 法により分析した.

3. 結果と考察

12 月は期間を通して北風が卓越していたが, 12-13 日, 18-23 日, 26-27 日に NCIES と Konan で PM_{2.5} と同期して OC や OBC も高濃度化したため, この 3 期間を高濃度イベントとして特別の有機トレーサー成分の測定対象期間とした. 気象条件や PM_{2.5} の時間変化を確認したところ, 12 月 12-13 日および 26-27 日に Konan や NCIES で観測された短時間での急激な PM_{2.5} と OBC 濃度上昇およびそれらの濃度ピークが南部の NCIES で遅れて検出されたのは, 濃尾平野北部で生じた PM_{2.5} 高濃度気塊が輸送されたことが原因であると考えられた. 一方, 18-23 日は, 12 月 12-13 日および 26-27 日に比べると, NCIES と Konan の PM_{2.5} や OBC の濃度変化が一致しなかった. また, PM_{2.5} 質量濃度は同程度である一方, OBC 濃度は NCIES の方が高かった. この期間は, おおむね風速が 2m/s 以下と弱く, またテレビ塔の気温差から逆転層が生じていると考えられるため, 近傍に工場や大型道路が多い NCIES では OBC が蓄積され高濃度であったと推察された.

LEV を含むバイオマス燃焼トレーサーは, NCIES, Konan の両地点とも, 12-13 日および 26-27 日の平均濃度が, 18-23 日と同程度であったが, 他のトレーサーについては, ほとんどが 18-23 日に平均濃度が高い傾向が見られた. この結果より, 12-13 日および 26-27 日において, バイオマス燃焼は他の有機トレーサーが示す生成・発生源よりも, PM_{2.5} や OC に対する影響が相対的に大きかったことが示唆される. また, 12-13 日および 26-27 日は, 18-23 日より LEV/PM_{2.5} 比が大きかった. この結果より, 18-23 日より 12-13 日および 26-27 日において, PM_{2.5} の高濃度化にバイオマス燃焼が強く寄与したと考えられる.

NCIES と Konan における LEV と OBC の関係は, Konan でその傾きが大きく, NCIES は小さい傾向が見られ, 特に 18-23 日の試料は, NCIES 周辺の日別データの範囲内であった. 一方で, 12-13 日および 26-27 日の LEV 高濃度の試料については, Konan におけるデータの範囲に近い範囲にプロットされる傾向が見られた. 前述したように, 12-13 日および 26-27 日には濃尾平野北部から南部へとバイオマス燃焼由来の PM_{2.5} の高濃度気塊の輸送があったと考えられるので, LEV と OBC との散布図における PM_{2.5} 高濃度イベント毎の特徴はそれと符合する物である.

名古屋市の5月の光化学オキシダントにおける気象要因を調整した 経年変化の検討

山神真紀子，久恒邦裕，池盛文数，長田和雄¹⁾，北田敏廣²⁾

¹⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科，²⁾ 豊橋技術科学大学

第62回大気環境学会年会（オンライン開催）2021年9月

米国 EPA で用いられている統計モデルを参考に、名古屋市の5月の光化学オキシダント日最高濃度に影響を与えている気象要素について検討した。Ox の環境基準は1時間値の日最高値で判断されることから、名古屋市内の常時監視測定局（一般局）11局の2012年から2020年の5月のOx日最高濃度を検討の対象とした。日ごとの市内の最高値は飛び離れた値になる可能性があることから、市内11局のOx日最高濃度の90パーセンタイル値を気象要因による調整の対象とした。気象要素は名古屋地方気象台で測定した気温、露点温度、相対湿度、降水量、日射量、日照時間、風速、天白保健センターで測定した紫外線量とした。気象要因を調整する方法として一般化線形モデルを使用した。モデルの推定値と実測のOx日最高濃度90パーセンタイル値の相関係数は0.87 (n=279)であった。気象要因を調整した結果では、2016年以降は低下傾向にあることがわかった。2019年5月は平均よりも気温が高く相対湿度の低いことが高濃度化と関連するようだが、気象要因調整後の値は前年と比べて変化がなかった。2020年5月の気温は平均的で、相対湿度の高いことがOx濃度の低下と関連することがわかった。しかし、気象要因調整後の値も前年より下がっていた。

（第62回大気環境学会年会講演要旨集より転載）

PM_{2.5} の測定法と動態

山神真紀子, 池盛文数, 久恒邦裕, 中島寛則, 上田佳代¹⁾, 若松伸司²⁾, 長田和雄³⁾

¹⁾ 北海道大学大学院医学研究院

²⁾ 一般財団法人大気環境総合センター

³⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科

第 62 回大気環境学会年会（オンライン開催）2021 年 9 月

名古屋市における EC 濃度の減少は、ディーゼル車の排出ガス規制による効果が大きかった。また、SO₄²⁻濃度は低下傾向にあったが、国内対策による効果は限定的で、大陸からの長距離輸送や火山など、国内対策以外の影響が大きいことが示唆された。EC と SO₄²⁻は全国的にも濃度が低下した。名古屋市における OC 濃度は、2010 年度までは低下していたが、2010 年度以降は横ばいで推移した。近年の OC 濃度の横ばい傾向は西日本の地点の特徴であった。また、名古屋市では 2003 年度から 2015 年度までの OC 濃度の経年変化は固定発生源からの VOC 排出量の変動と一致していたが、2016 年度以降は VOC 削減の効果が見られなかった。名古屋市の NO₃濃度は自動車、産業機械、固定発生源の順に削減効果が大きかった。全国では、特に関東で大きく NO₃濃度が低下した。今回、PM_{2.5}の主要成分のうち OC 濃度が西日本では横ばい傾向にあり、これが PM_{2.5}濃度の低下が緩やかな要因のひとつと推定される。

（第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載）

湧水を活用した歩道におけるヒートアイランド対策効果の検証

中島寛則

第 62 回大気環境学会年会（オンライン開催）2021.9

【はじめに】

ヒートアイランド現象は大都市特有の課題であり、快適な生活環境を維持するためにも、一刻も早い対策が必要である。名古屋市では、地下鉄のトンネル内に存在する湧水をくみ上げ、夏季に歩道の舗装内部に通水して温度を下げる実証実験を 2017 年度より実施しており、一定の効果を上げている。そこで今回は、2020 年度の実証実験について、その表面温度低減効果および気温や湿度に与える影響について検証を行ったのでその結果について報告した。

【方法】

調査地点：川名公園南側歩道（名古屋市昭和区）

調査時期：2020 年 6 月 29 日～9 月 30 日

調査した舗装：保水性ブロック舗装(ブロック)、
保水性アスファルト舗装(保水性アスファルト)、
透水性舗装(アスファルト)

調査方法：

晴れの日の日中(午前 9 時～午後 6 時)に、ブロックと保水性アスファルトに湧水を通水した。通水量については、1 時間あたりアスファルト舗装が約 6.3～8.5L/m²、ブロック舗装が約 0.8～1.2L/m²とした。

各舗装につき 2 ヶ所の表層付近に自動記録式温度計を埋め込み、温度を 10 分間隔で連続して測定した。対照としてアスファルトの 1 ヶ所でも地表面温度の測定を行った。

また別に地上 0.6m および地上 1.1m において、気温と湿度を原則として 2 週間に 1 回程度、晴れの日の 15 時に測定した。

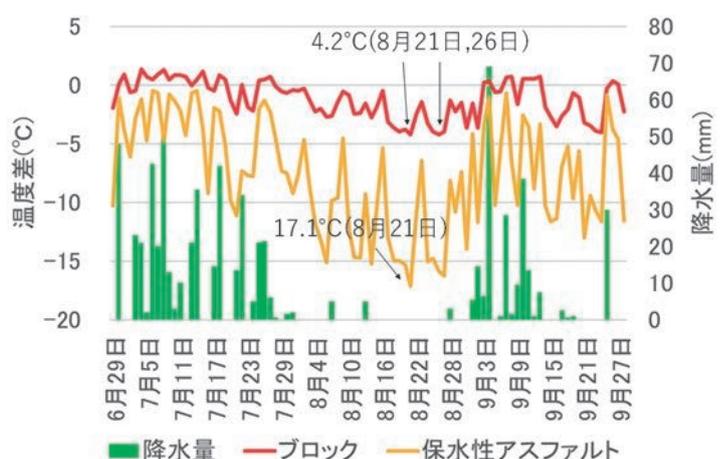
【結果と考察】

図 1 に日中のアスファルトとの温度差の推移および調査期間中の降水量を示した。なおブロック及び保水性アスファルトは 2 ヶ所で測定したため平均値で示している。この結果、アスファルトと比較して、湧水を通水した時間には、地表面温度の減少が認められ、ブロックに比べ保水性アスファルトの方が、減少効果がより大きい結果となった。また、降雨日には差が小さくなった。雨の降らない日が続くと温度差が大きくなり、特に保水性アスファルトでその傾向が顕著に認められた。この傾向は過去の調査と同様の結果であり、特に 8 月には降水が少なく、15℃以上の温度低減効果も頻繁に認められた。

次に地上 0.6m 及び 1.1m での 15 時における舗装種ごとの気温を求めた結果、地上 0.6m では、保水性アスファルトで、アスファルトより最大 2.4℃ 気温が低い日があるなど気温差が認められたが、ブロックではアスファルトとの差が認められなかった。地上 1.1m では保水性アスファルトにおいても気温差が認められなかった。

今後も路面への通水および地表面温度の測定を継続し、温度低減効果や視覚効果、歩きやすさなどとともに、歩道の耐久性等も含めて検証を続けていきたい。

(第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載)



降水組成を用いたクラスター分析の非類似度の比較

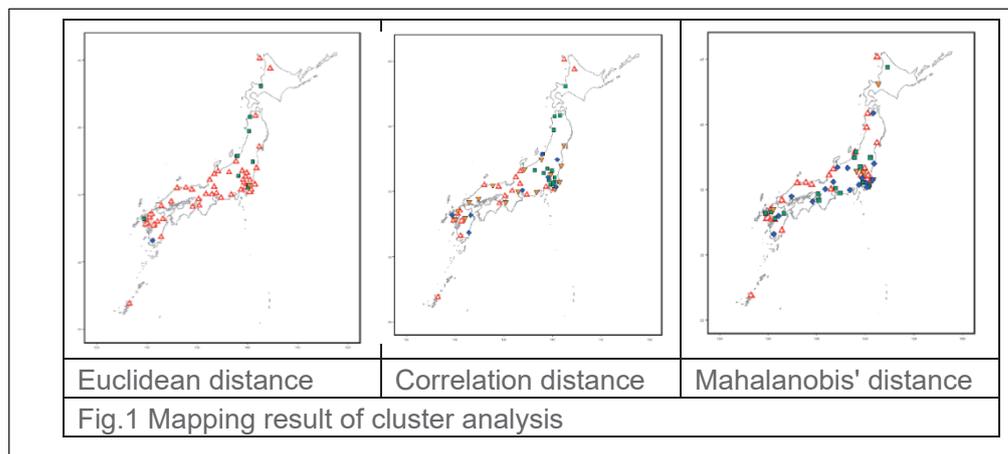
久恒邦裕

第 62 回大気環境学会年会（オンライン開催）2021 年 9 月

【はじめに】 我が国における大規模な酸性雨調査としては、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会（以下、酸性雨部会）による毎年の調査が挙げられる。この調査では、全国の酸性雨に関連するデータが収集されている。その報告においては、全国を 6 区分に分けて地域ごとの傾向などが解析されているが、その区分は 2003 から 2005 年度の欠測のないデータを使用しており、それが現在まで使用されている。しかしこの間、我が国や周辺諸国における大気環境の状況は変化しており、過去に示された区分が妥当ではなくなっている可能性がある。現状の区分は、クラスター分析をベースにして決定された。クラスター分析ではデータの非類似度評価と、カテゴリー区分けの 2 段階の計算が必要になり、いくつかの方法が提案されている。しかし、欠測データが多い場合には、単純な利用はできない。そこで今回はデータの欠測を前提として、非類似度の適用可能性について考察した。

【方法】 解析期間は 2015 年度から 2017 年度までの 3 年間を対象とし、いずれも酸性雨部会が全国から集計したものをを用いた。データの粒度は月単位とした。解析地点は、解析期間すべてに参加している 60 地点を対象とした。極端な外れ値の影響を排除するため、観測濃度は事前に成分ごとに 99.5% 値を最大値として 0 から 1 の範囲に正規化して計算した。類似度の計算は、地点間で欠測値を持つペアは削除した上で、ユークリッド距離および相関係数を計算した。相関係数を用いた非類似度は、1 から相関係数を引いて計算した。マハラノビス距離は、地点間で欠測値のあるペアを削除し、残った項目について欠測値を除去した上で共分散を計算し共分散行列を作成した。距離行列を計算した後、クラスター分類はデンドログラムの形状を参考にし、ウォード法により行った。計算はソフトウェア R v4.0.1 (R Core Team (2020))を用いた。

【結果・考察】 非海塩性硫酸イオンのデータを用いた結果を示す。ユークリッド距離、相関距離およびマハラノビス距離で計算した距離をもとに実施したクラスター分析の結果を Fig.1 に示した。比較のためクラスター数は 4 で統一した。ユークリッド距離では、クラスターごとの地点数が大きく異なった。これは、地点間の濃度差が小さく、火山の影響等で特異的な濃度を出している地域のみが分類されたためと考えられる。相関距離の結果は、大きく東日本と西日本が分かれたが、明瞭ではなかった。



マハラノビス距離の場合は、日本海側と太平洋側に大きく分かれたが、相関距離の場合と同様に異なるクラスターの地点が混在する地域も見られた。時系列データの変動を考量した場合には、やや地域差が見られ、日本海側・西日本側が分けられた。当該地域は、従来から越境汚染の影響が指摘されており、その影響に因るものと考えられる。各クラスターの平均値と、振り分けられたデータの差の累積和を比較すると、ユークリッド距離がもっとも小さく、相関距離およびマハラノビス距離では、ほとんど同じであった。

【結論】 一般的に使用されるユークリッド距離のみでは、クラスター分類が困難であった。時系列変動の類似性を併せて評価して、地域の特徴を把握する必要がある。【謝辞】 データを利用させていただきました、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会および各参加研究機関に対しては、厚く御礼申し上げます。

【文献】 1) 全国環境研協議会, 第 4 次酸性雨全国調査報告書(平成 17 年度), 全国環境研会誌, 32, 3-31, 2007 (第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

全国酸性雨調査 (113) —湿性沈着—

久恒邦裕, 山田大介¹⁾, 牧原秀明²⁾, 菊地優也³⁾, 村田智穂⁴⁾, 高石 豊⁵⁾, 久保智子⁵⁾

¹⁾ 川崎市環境総合研究所, ²⁾ 愛知県環境調査センター, ³⁾ 福島県環境創造センター,
⁴⁾ 鳥取県衛生環境研究所, ⁵⁾ 兵庫県環境研究センター

第 62 回大気環境学会年会 (オンライン開催) 2021 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、2019 年度の調査結果について報告する。

2019 年度の湿性沈着調査には、44 機関 59 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。各測定地点の場所、地域の分類および年間平均値 pH を、図 1 に示す。

【結果と考察】

主要イオン成分の地域ごとの濃度を箱ひげ図にして図 2 に示した。年間平均 pH は 4.10(阿蘇一の宮)~6.33(旭)の範囲にあり、加重平均は 4.83 であった。H⁺濃度の加重平均は 14.6 μmol L⁻¹

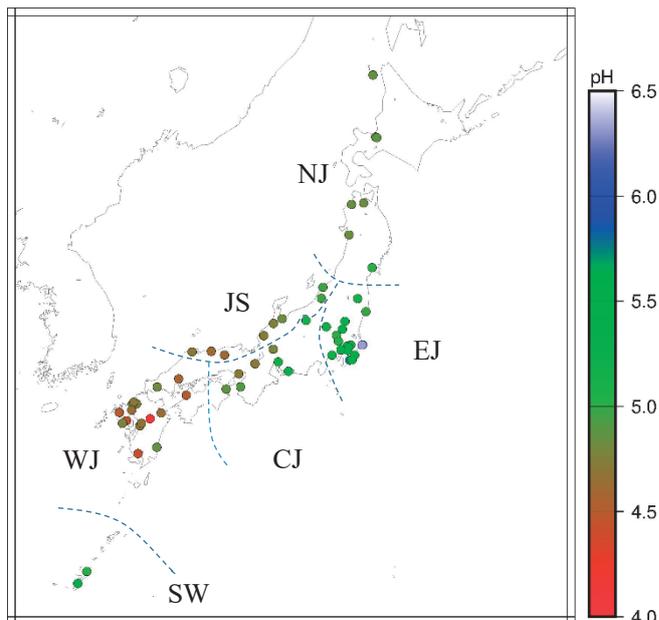


図 1 2019 年度調査地点

で、全体的に JS および WJ において高く、EJ および SW で低くなる傾向が見られた。季節ごとにみると、EJ 以外で冬季に高くなる傾向を示した。年間平均 nss-SO₄²⁻濃度は、3.9(勝浦)~24.1(阿蘇一の宮) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は 10.1 μmol L⁻¹ であった。地域的には 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、夏季に低い傾向を示した。年間平均 NO₃⁻濃度は、3.7(勝浦)~25.1(湯梨浜) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は 12.3 μmol 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。季節的には夏季に低く、冬季に高くなる傾向が見られた。年間平均 nss-Ca²⁺濃度は、0.97(辺戸岬)~13.9(うるま) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は 3.2 μmol 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。

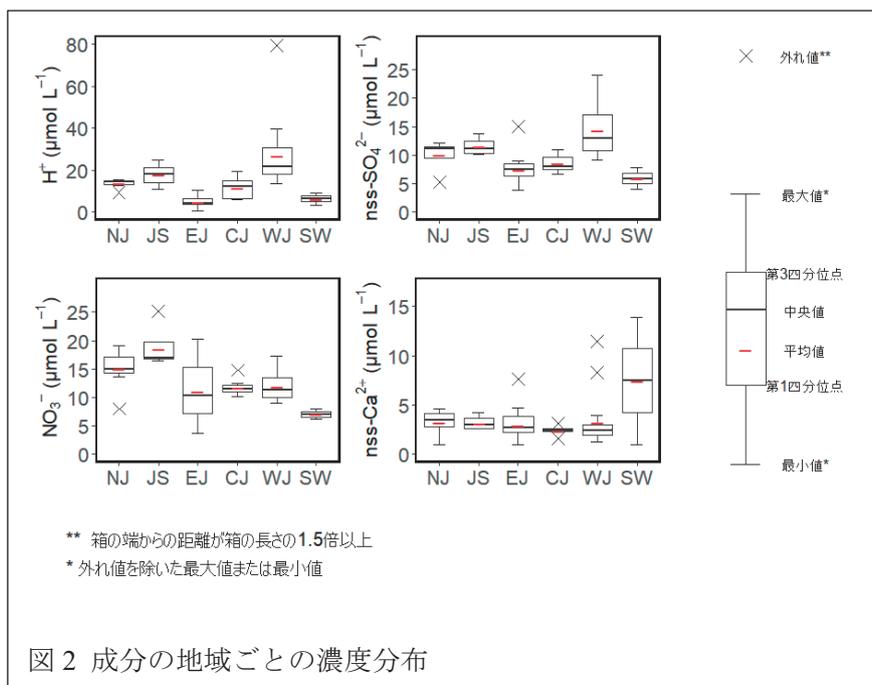


図 2 成分の地域ごとの濃度分布

(第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

炭素質エアロゾルの発生起源解明を目指した

トレーサー解析手法の開発

池盛文数

第 62 回大気環境学会年会（オンライン開催）2021 年 9 月

1. はじめに

大気環境学会進歩賞の受賞理由である「炭素質エアロゾルの発生起源解明を目指したトレーサー解析手法の開発」について紹介する。

2. 炭素同位体を用いた炭素成分の発生起源解析

2003 年度の PM_{2.5} 試料を用いて通年で PM_{2.5} 中全炭素について ¹⁴C 分析を行った。その結果、2003 年度は全炭素のうち 6-7 割が化石燃料起源であったことを示した。また、2003 年には半球規模の大規模な現象であったシベリア森林火災が国内都市大気（名古屋市）の炭素成分に与えた影響を、国内で始めて定量的に示した。2009 年からの PM 観測ではバイオマス燃焼の指標としてレボグルコサンの測定を加えることで、炭素成分を化石燃料・バイオマス燃焼・バイオマス燃焼を除いた生物の 3 つの起源に切り分け、各々の寄与の季節変化を示し、季節ごとの高濃度要因となる起源を明らかにした。

3. 有機トレーサー成分の特別観測手法の確立

急激な PM_{2.5} 高濃度事例や、知見が不足している二次生成有機粒子（SOA）など時間変化の大きい事象の解明を目指し、シリル誘導体化 GC-MS 法による有機トレーサー成分分析の特別観測手法を確立した。この特別観測法では時々刻々と変化する気象条件に即した有機成分の発生起源解析が可能であるため、格段に多くの情報が得られる。この観測手法では、全国に設置されている常時監視用の PM_{2.5} 質量濃度測定器のテープろ紙を用いており、各自治体で実施が可能であることも副次的かつ大きな利点である。有機トレーサー成分の特別分析にはテフロン製のテープろ紙試料を用いたが、一般に有機トレーサー成分分析には石英繊維ろ紙試料を用いられる。そこでテフロンろ紙と石英繊維ろ紙に PM_{2.5} を並行捕集し、代表的な有機トレーサー成分の測定値を比較した。その結果、植物が排出する代表的な揮発性有機物であるピネンの SOA トレーサー成分として、世界的に活用され環境省からも測定法が公開されているピノン酸など、一部の有機トレーサー成分の石英繊維ろ紙試料における測定値は、そのガス吸着により過大評価されることを明らかにした。

4. ニトロ芳香族炭化水素類の分析法開発と新規人為起源 SOA トレーサーへの展開

人為起源 SOA（ASOA）の解析に有効な指標成分は少ないため、新規トレーサー開発のために、ニトロフェノール類、ニトロサリチル酸類、ニトロカテコール類、ニトロナフトール類など 13 種のニトロ芳香族炭化水素類（NAHCs）について LC-MS/MS による一斉分析法を確立した。また、NAHCs の大気観測を行い、3,5-ジニトロサリチル酸など一部の NAHCs を世界で初めて大気粒子から定量することに成功するとともに、ASOA の新規指標成分を NAHCs の中から提案しました。

5. 有機トレーサー成分による炭素成分の発生起源解析

東海近畿北陸地方（13 地点）における PM_{2.5} 中のレボグルコサン分析を行い、Positive matrix factorization（PMF）法によりバイオマス燃焼の寄与濃度を推計し、都市部でもバイオマス燃焼の影響を強く受けうることを示した。また、東京、大阪、名古屋など、国内主要都市における PM_{2.5} 中の SOA トレーサー成分を分析し、人為起源と植物起源の SOA の寄与を SOA トレーサー法で推計してその特徴を示した。隠岐の島で 2019 年 3 月に発生した PM_{2.5} 高濃度イベントに関して、中国東北部で発生した野焼き由来の PM_{2.5} 長距離輸送がその原因であることを有機トレーサー成分の特別観測により示し、また、2019 年 2-3 月の札幌市の PM_{2.5} 高濃度についても、同じく中国東北部の野焼き由来の PM_{2.5} 長距離輸送が関与したことを示した。

（第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載）

GC-MS/MS による PM_{2.5} 中の非・微極性有機物の

高感度多成分分析法の検討

池盛文数

第 62 回大気環境学会年会（オンライン開催）2021 年 9 月

1. はじめに

PM_{2.5}には数多くの有機化学成分が含まれており、その化学・物理特性に大きく関わっている。PM_{2.5}の生成メカニズムや発生源の解析のため、有機トレーサー成分について近年報告が増えているが、その多くはアルコールやカルボン酸などの極性を有する有機物が多い。一方で、発がん性物質であるベンゾ(a)ピレンを代表とした多環芳香族炭化水素類 (PAHs) や、潤滑油等に含まれ自動車のトレーサーとして用いられるホパン類などの飽和炭化水素は非・微極性の有機物である。その毒性やトレーサーとしての有用性から、これらの非・微極性有機物の情報を蓄積することは重要であると考えられるが、国内で報告例は少ない。この理由の一つとして、レボグルコサンなどの極性有機物が数 ng/m³ オーダーで PM_{2.5}に存在するのにに対し、PAHs やホパン類は極性物質に比べ桁以上濃度が低いため、自治体が行っているローボリュームエアサンプリングによる PM_{2.5} 試料 (FRM 準拠サンプラの 1 日捕集で 24m³) では十分な感度が得られないことが挙げられる。そこで本研究では、トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS/MS) を用いた、PAHs やホパン類の一斉分析法について検討を行った。

2. 方法

環境省が公開している PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素測定方法に記載された成分などを参考に 2 環から 6 環までの PAHs, NIST の標準液 (SRM2266) に含まれるホパン類, 直鎖の飽和炭化水素類を分析対象成分とした。対象成分の測定は、GC-MS/MS (島津製作所 GCMS-TQ8040 NX) により行った。対象成分について、測定条件 (プリカーサーイオン, プロダクトイオン, コリジョン電圧) について検討・最適化し、MRM (Multiple Reaction Monitoring) モードのメソッドを構築した。イオン化法は電子イオン化 (EI) 法を用いた。検量線範囲は 1-50ppb, 検出下限値は 1ppb を 6 回測定し、その標準偏差の 3 倍とした。PM_{2.5} 試料は名古屋市環境科学調査センター屋上で、FRM 準拠サンプラを用いて石英フィルタ上に捕集した (24 時間捕集, 2016/1/20-22 (n=2), 2016/8/6-9 (n=3))。捕集試料を半分に切断し、一方に同位体標識の混合溶液を添加したあと、対象物質をジクロロメタン (4 mL) 中に超音波抽出した。抽出後、2 mL を分取し乾固、200 μL のイソオクタンに再溶解し、測定試料とした。測定試料には捕集試料約 6 m³ 分 (全試料の 1/4) が濃縮されていることとなる。測定試料 1 μL を GC に導入し、MRM モードで測定を行った。

3. 結果と考察

5 環の PAH については、ジベンゾアントラセン類やジベンゾクリセン類を除いて、多くの PAHs を PM_{2.5} 試料 1/4 分から検出可能であった。またホパン類についても同時分析で定量可能であった。ホパン類の検出下限値は、発表者が GC-MS (Agilent) で測定した検出下限値の約 1/10 と GC-MS/MS では非常に高感度で測定可能であった。これは、GC-MS ではカラムブリードの影響でバックグラウンドが高くなるが、GC-MS/MS ではその影響が排除できるためシグナル/ノイズ比が改善され高い検出感度が得られたと考えられる。

(第 62 回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

PM_{2.5}に対するバイオマス燃焼の影響 - 国内発生と国外からの輸送

池盛文数

全国大気汚染防止連絡協議会 第 66 回全国大会（オンライン開催）2021 年 11 月

1. はじめに

近年、PM_{2.5} 質量濃度に大きく寄与する発生源の一つとして、野焼きなどのバイオマス燃焼が注目されている。名古屋市では、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究や環境研究総合推進費により、バイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンの測定を国内各地の PM_{2.5} について行い、その影響を調査してきた。本発表では、バイオマス燃焼由来の PM_{2.5} について国内発生と国外からの輸送について紹介した。

2. 方法

レボグルコサンの分析は、環境省が公開している分析法マニュアルの方法を試料に応じて最適化し、ガスクロマトグラフ質量分析により行った。PM_{2.5} 試料は、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルに準じたサンプリングを用いた捕集試料や、PM_{2.5} 質量濃度測定機のテープろ紙のスポットサンプルを用いた。

3. 結果と考察

名古屋市においてバイオマス燃焼の影響が大きい季節を調べるため、2011–2014 年度におけるレボグルコサン濃度の季節変化を調べた。レボグルコサン濃度は秋や冬に高く、夏に低くなっており、群馬県や東京都の先行研究と同様に秋や冬にバイオマス燃焼の影響が大きいと考えられた。特に 11–12 月にレボグルコサンが高濃度化する傾向も見られた。

続いて、名古屋市におけるバイオマス燃焼影響が他地域と比べてどの程度であるか調べるため、レボグルコサン濃度が高くなる秋と冬（2014 年度）に東海近畿北陸地方で捕集した PM_{2.5} について、レボグルコサン分析を行った。捕集地点をその人口密度で都市部（大阪市、神戸市など）と郊外部（天理市、白山市など）に分類し比較したところ、名古屋市における一般的な大気環境のレボグルコサンの季節平均値は他の都市部よりも高く、田畑が多いため野焼き等の影響が大きいと予想した郊外部と比べても高濃度であった。また、米国 EPA が公開している PMF モデルにより、PM_{2.5} に対するバイオマス燃焼の寄与割合を推計したところ、名古屋市では季節平均で秋に 24%、冬に 16%であった。都市部でありながら名古屋市でバイオマス燃焼の影響が大きい原因の一つとして、名古屋市周辺では農業用地が広がっていることから、そこで行われた野焼きの影響が考えられた。

名古屋市周辺地域で生じたバイオマス燃焼が名古屋市の PM_{2.5} に与える影響を調べるために、北風が卓越する初冬において濃尾平野の南部（名古屋市）の PM_{2.5} 中のレボグルコサンを分析した。濃尾平野北部で PM_{2.5} 高濃度が発生し、卓越する北風により高濃度分布が南下して都市部が高濃度化した事例では、PM_{2.5} とレボグルコサンが高濃度であり、それらの時間変化が同期した。また、北部で先に濃度ピークが検出されたことから、濃尾平野北部から南部へとバイオマス燃焼起源の PM_{2.5} 高濃度気塊が輸送され、名古屋市において PM_{2.5} の高濃度を引き起こされたと考えられた。

バイオマス燃焼については、国内発生だけでなく国外発生した PM_{2.5} が輸送され、それが原因で国内の PM_{2.5} が高濃度化する事例が確認されている。2019 年 3 月上旬に、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、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 時間値の最大値が 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるなど、非常に高濃度であった。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、PM_{2.5} 高濃度時のレボグルコサンを測定したところ、5000 ng/m^3 と国内の観測例と比べても非常に高濃度であった。本事例については、成分分析の結果に加え、衛星データ、モデルシミュレーションによる解析により、中国東北部の野焼きが原因だと推測された。同じく 2019 年 3 月中旬には、隠岐の島町でも同地域からのバイオマス燃焼の移流が確認された。

Development of analytical method for pharmaceuticals in sediment and field survey in Nagoya city.

Hitomi Hasegawa, Shingo Hirao,¹⁾ Chisato Matsumura,²⁾ Toshiki Tojo,³⁾ Takahiro Nishino

¹⁾ Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, ²⁾ Osaka City Research Center of Environmental Science, ³⁾ Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection

Pacificchem 2021 (アメリカ・ハワイ州) 2021年12月

Against the backdrop of a growing population and an aging society, the types and amounts of medication used every year are increasing in Japan and the world. The disposal of used drugs into the environment raises concerns regarding their impact on ecosystems in aquatic environments, the development of drug-resistant bacteria, and the effect of drinking water on human health. Current investigations on the concentration of pharmaceuticals in the water environment in Japan indicate high frequency of their occurrence. Some of the pharmaceuticals have high log_{Pow} values and are easily adsorbed into river sediment. There is concern regarding their possible effect on benthic organisms; however, detailed information on their concentration levels in sediments is not yet available. In this study, we developed a method for analyzing pharmaceuticals in sediments and analyzed the pharmaceuticals in a river in Nagoya.

Particular focus was paid to three macrolide antibiotics (Clarithromycin, Erythromycin, Azithromycin) and five antihypertensive drugs (Telmisartan, Losartan, Irbesartan, Olmesartan, Valsartan). The sediment sample was extracted through ultrasonic waves using methanol, cleaned up, and measured by LC-MS / MS.

Upon investigation, pharmaceuticals were detected in all the sediments. In particular, the occurrence of azithromycin and telmisartan was observed to be highly frequent. Additional pharmaceuticals, such as clarithromycin, were also detected. This presentation will include a summary of the risk assessment.

Acknowledgements: This research was performed by the Environment Research and Technology Development Fund (5-1954) of the Environmental Restoration and Conservation Agency of Japan.

近年、環境中に存在する医薬品類について、多くの研究結果が報告され、河川水や海水中には多種多様な医薬品類が存在していることが明らかとなっている。これらの医薬品類の中には物質の性質上、底質に吸着しやすい性質を持ったものもあり、それらが底生生物等に影響を与える可能性があるのではないかと考えられる。そこで、本研究では、底質中の医薬品類について、分析法の開発を行い、名古屋市内の底質を調査した。

本研究ではマクロラド系抗生物質3種類、Clarithromycin, Azithromycin, Erythromycin, Roxithromycinおよび高血圧治療薬5種類 Candesartan, Losartan, Irbesartan, Telmisartan, Valsartanを調査対象とし、分析法開発を行った。本分析法における添加回収率は、測定対象とした8種の物質ともに80%以上が得られた。

名古屋市内の底質を調査した結果、すべての底質試料から医薬品類は検出され、特にAzithromycinとTelmisartanが高頻度で検出された。また、リスク評価を行うため、平衡分配法によりPNEC_{sed}を算出し、測定結果と比較した。ClarithromycinとAzithromycinで環境濃度がPNEC_{sed}を上回る地点が複数存在し、これらの地点では、生態影響の可能性があるので、今後さらに調査を行う必要があると思われる。

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。

分析法開発調査 底質試料中の

2-ベンジリデンオクタナールの分析

長谷川 瞳, 平生進吾

環境科学セミナー（東京）2022年1月

本研究では、LC-MS/MSにより河川や海域などの底質試料中2-ベンジリデンオクタナールの分析法開発を行った。本分析法において標準液による装置検出下限値(IDL)は0.108 µgで、試料換算値では0.00022 µg/g-dryとなった。また、検出下限値(MDL)は0.0015 µg/g-dryであった。名古屋市内河川や名古屋港の底質を分析したところ、いずれの地点からも2-ベンジリデンオクタナールが検出され、市内広範囲に存在していることが示唆された。環境中にも広く存在し、身近なものにも多く使用されている物質であるため、分析の際にはコンタミネーションに細心の注意を払う必要がある。

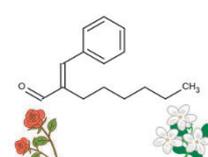
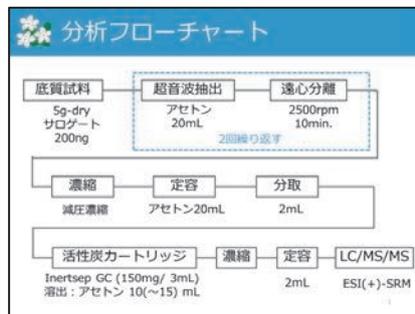
底質中2-ベンジリデンオクタナールの分析

名古屋環境科学調査センター 長谷川瞳

2-ベンジリデンオクタナール

【分子量】 216.32
 【融点】 39 °C
 【沸点】 175 °C
 【溶解性】 2.75 mg/L (水: 25°C)
 【log P_{ow}】 4.82

【ヘンリー定数】
 1.04×10⁻⁵ atm·m³/mol (25°C, 推定値)
 【用途】 香料 (ジャスミン, チュベローズなど花香の調合)

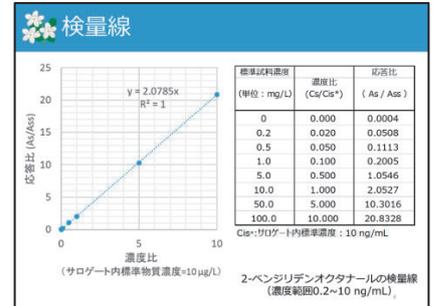
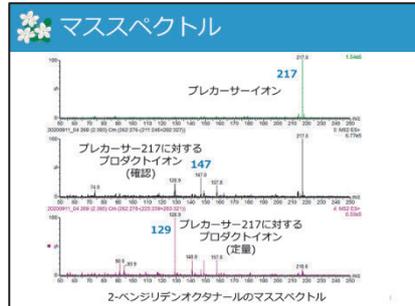
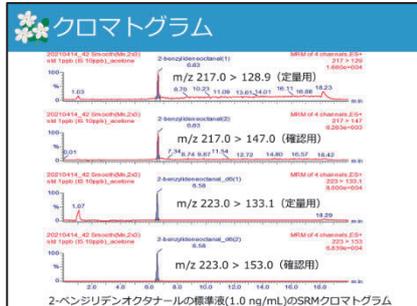



分析条件

LC機種 : Waters製 Acquity H-class
 カラム : Waters CORTECS C18+ (1.6 µm, 2.1×100 mm)
 移動相 : A 0.1% 酢酸, B メタノール
 0→1 min A: 30 B: 70
 1→6 min A: 30→0 B: 70→100 linear gradient
 6→16 min A: 0 B: 100
 16→21 min A: 30 B: 70
 カラム流量 : 0.20 mL/min カラム温度 : 40°C 試料注入量 : 2 µL

MS機種 : Waters製 Xevo TQD
 キャピラリー電圧 : 3.00 kV コーンガス流量 : 50 L/hr
 デュアルベクションガス流量 : N₂ (700 L/hr)
 ソース温度 : 150°C デュアルベクション温度 : 200°C
 イオン化法 : ESI(+)
 測定モード : SRM

物質名	イオン化法 (V)	イオン化法 (eV)	母イオン (m/z)	母イオン (m/z)
2-ベンジリデンオクタナール	28	16	217.0>128.9	217.0>147.0
2-ベンジリデンオクタナール- ¹³ C ₁₂	26	15	223.0>133.1	223.0>153.0



IDL

対象物名称	2-ベンジリデンオクタナール
試料量 (g-dry)	5.0
最終濃度 (mg/L)	20.0
注入濃度 (ng/mL)	0.2
検出下限 (pg)	2
結果1 (pg)	0.421
結果2 (pg)	0.413
結果3 (pg)	0.407
結果4 (pg)	0.397
結果5 (pg)	0.405
結果6 (pg)	0.400
結果7 (pg)	0.395
結果8 (pg)	0.415
平均値 (pg)	0.400
標準偏差 (pg)	0.0054
IDL (pg)	0.036
IDL換算値 (µg/g-dry)	0.00071
S/N	11
CV(%)	2.3

※ IDL = $t(n-1, 0.05) \times s \times \sqrt{2}$
 ※ IDL換算値 = IDL × 最終濃度 / 試料量

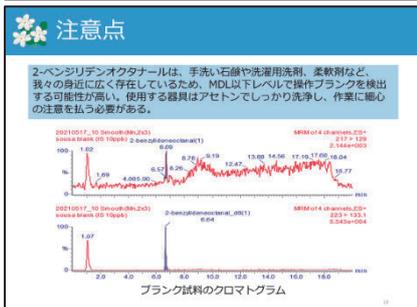
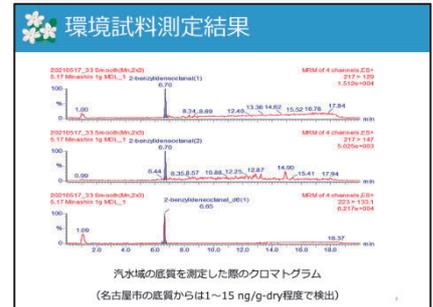
MDL・添加回収試験

河川の底質を使用したMDL試験結果

項目	2-ベンジリデンオクタナール	回収率 (%)	MDL (pg)
試料	5.0	99.0	0.07
試料濃度 (mg/L)	20.0	99.0	0.28
添加濃度 (ng)	0.1	99.0	0.07
検出濃度 (ng/g-dry)	4.9	99.0	0.28
回収率 (%)	2.0	99.0	0.07
試料濃度 (ng/g)	1.0	99.0	0.28
添加濃度 (pg)	2	99.0	0.07
検出濃度 (pg)	3.95	99.0	0.07
回収率 (%)	4.3	99.0	0.07
試料濃度 (pg/L)	4.24	99.0	0.07
検出濃度 (pg/L)	4.31	99.0	0.07
回収率 (%)	4.04	99.0	0.07
試料濃度 (pg/L)	4.16	99.0	0.07
検出濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
回収率 (%)	4.12	99.0	0.07
試料濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
検出濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
回収率 (%)	4.10	99.0	0.07
試料濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
検出濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
回収率 (%)	4.10	99.0	0.07
試料濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
検出濃度 (pg/L)	4.10	99.0	0.07
回収率 (%)	4.10	99.0	0.07

無添加試料のクロマトグラム

20ng添加試料のクロマトグラム



- ### まとめ
- 本法により、底質試料中の0.001µg/g-dry程度の2-ベンジリデンオクタナールを検出することが可能である。
 - 本法による2-ベンジリデンオクタナールの検出下限値は0.0011µg/g-dry、定量下限値は0.0028µg/g-dryであった。
 - 添加回収試験の結果、河川底質、汽水域底質、海域底質とともに良好な回収率が得られ、名古屋市内の底質から数ng/g-dry程度の2-ベンジリデンオクタナールが検出された。

分析法開発調査 水質試料中の

トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の分析

平生進吾, 長谷川 瞳

環境科学セミナー (東京) 2022 年 1 月

本研究では, LC-MS/MS により河川や海域などの環境水中において 0.002 µg/L オーダーのトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の検出する手法を開発した. 本法におけるトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の MDL 及び MQL は, 0.0022 µg/L および 0.0061 µg/L であり, 0.10 から 20 ng/mL の濃度範囲で検量線の直線性が確認された. また, 河川水及び海水からトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩は検出された. 河川水及び海水にトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドを 10 ng 添加した際の回収率は, 概ね 80%以上であった.

①

水質試料中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の分析

名古屋環境科学調査センター
環境科学室 研究員

平生 進吾

②

化学物質の情報

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$$

CAS番号: 112-03-8
分子式: C₂₁H₄₅ClN
(塩化物として)

[毒性]
急性毒性: マウス (経口) LD₅₀ = 536 mg/kg
ラット (経皮) LD₅₀ = 1,600 mg/kg

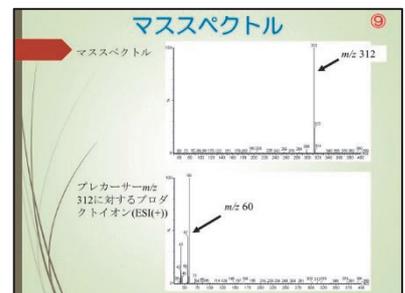
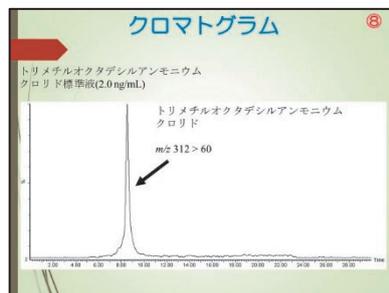
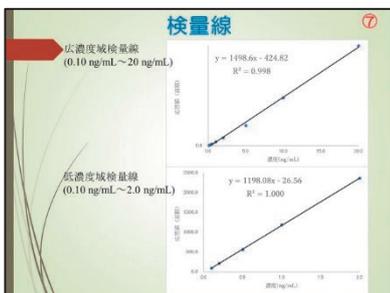
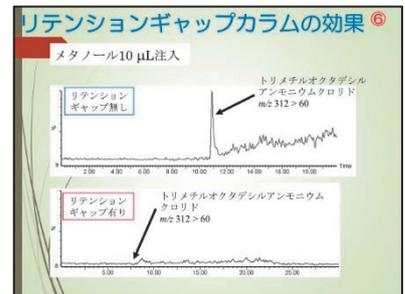
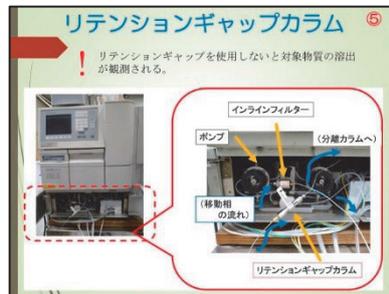
[用途]
コンデショニング剤原料, 帯電防止剤
(陽イオン界面活性剤)



④

LC/MS条件

LC条件	
機器名	Waters Alliance2695
カラム	ODI HPLC column 002 (100 mm × 2.1 mm, 4.0 µm)
リテンションギャップカラム	
カラム名	リテンションギャップカラム
移動相	0.1% TFA / 0.1% TFA
流速	1.0 mL/min
温度	40°C
検出器	MS
MS条件	
機器名	Shimadzu QTRAP 5050
イオン化方式	ESI
温度	100°C
乾燥ガス	300°C
乾燥ガス流量	10 L/min
スクリーンングガス	350°C
スクリーンングガス流量	10 L/min
検出器	MS
温度	100°C
乾燥ガス	300°C
乾燥ガス流量	10 L/min
スクリーンングガス	350°C
スクリーンングガス流量	10 L/min

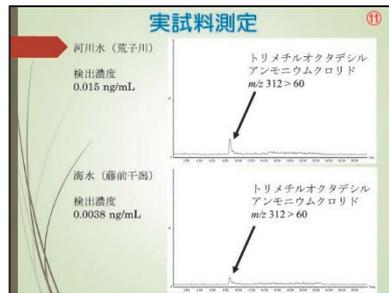


⑩

IDL・MDL

物質名	IDL (pg)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (mg/L)
トリメチル(オクタデシル)アンモニウムクロリド及びその塩	0.15	0.10	10	0.0015

物質名	試料 (mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL (mg/L)	MQL (mg/L)
トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩	河川水	100	10	0.0022	0.0061



- ⑫
- ### まとめ
- 本法は環境水中の0.002 µg/Lオーダーのトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩の検出に適用できる
 - 河川水及び海水からトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩は検出された。
 - 河川水及び海水にトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドを10 ng添加した際の回収率は, 概ね80%以上であった。

¹⁴C と有機成分をトレーサーとして用いた炭素質エアロゾルの 発生起源解析

池盛文数, 中村俊夫¹⁾, 南 雅代²⁾

¹⁾名古屋大学名誉教授, ²⁾名古屋大学宇宙地球環境研究所

第 33 回 (2021 年度) 名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究シンポジウム
(オンライン開催) 2022 年 1 月

1. はじめに

炭素質エアロゾルは, その発生源や生成メカニズムが非常に複雑であるため, その起源を推定することは非常に難しい. 放射性炭素 (¹⁴C) は, 生物起源と化石燃料起源の炭素で大きく異なる濃度を示すため, その二つの起源に分割し, 定量することができる. また, 特定の発生源から排出される有機物 (有機トレーサー成分) を用いて, 有機エアロゾルの発生起源解析も行われている. 本研究では, 名古屋で捕集した大気エアロゾルについて, ¹⁴C と有機トレーサー成分の測定を行い, 生物起源および化石燃料起源の炭素について, より詳細な発生起源解析を行い, その季節傾向について考察したので報告する.

2. 方法

名古屋市環境科学調査センター屋上 (名古屋市南区) において, ハイボリュームエアサンプラーを用いて 700 L/min で大気粒子を捕集した. 捕集期間は 2011 年 6 月から 2012 年 5 月で, 基本一週間連続捕集した. ¹⁴C 濃度は, 名古屋大学のタンデム加速器質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて測定し, 得られた ¹⁴C 濃度から生物起源炭素 (TCnf) と, 化石燃料起源炭素 (TCf) を計算した. 有機トレーサー成分はシリル誘導体化 GC-MS 法により分析した.

3. 結果と考察

TCnf は秋と冬に高濃度であり, TCf は季節平均値の差が比較的小さかった. 各有機トレーサー成分と TCnf, TCf の相関について季節別に調べたところ, α -ピネンの分解物である 3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸は年間通じて相関係数が大きかった. また TCnf は, 夏に SOA のトレーサー成分, 秋は特に植物燃焼の指標であるレボグルコサン, 春は植物から一次的に排出される有機トレーサー成分と相関していた. この結果より, 各有機トレーサー成分が高濃度の季節と TCnf との相関係数が高い季節が概ね一致していることがわかった. また, 冬はすべての有機トレーサーと相関していたが, レボグルコサン以外は低濃度の季節であり, TCnf に対する植物燃焼の影響は相対的に大きいと考えられる.

TCf について, 4-メチルフタル酸 (人為起源 VOC の分解物) は年間通じて相関係数が大きかった. 一方で, 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸はトルエン由来の分解物であるが, 二次生成が活発であると考えられる夏に, TCf と有意な相関を示さなかった. 17a(H)-21b(H)-ホパン (化石燃料起源) は, 秋と冬に相関係数が大きかった. 以上の結果より, TCf の変動傾向は, 夏と春には二次生成, 秋と冬には一次発生と二次生成が大きく影響していることが示唆された.

