

ニトロ芳香族炭化水素類の野外観測と 新規人為起源 SOA トレーサーへの展開

池盛文数¹⁾, 中山智喜²⁾, 佐藤 圭³⁾, 森野 悠³⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学調査センター, ²⁾ 長崎大学, ³⁾ 国立環境研究所

日本地球惑星科学連合 2023 年大会 (千葉県千葉市) 2023 年 5 月

炭素質エアロゾル, 中でも有機エアロゾル (OA) の変質過程や起源は複雑であり, その解明が大きな課題となっている. OA の発生・起源を知るためには, 指標となる化学成分 (トレーサー成分) の測定とそれを用いた解析が有効である. OA は二次 OA (SOA) と一次 OA (POA) に大別され, SOA はさらに人為起源 SOA (ASOA) と植物起源 SOA (BSOA) に分けられる. 特に ASOA は人為排出の多い都市大気において重要であり, 健康影響の観点から PM2.5 削減を考える上で生成機構や実態把握が求められている. しかし, その解析に有効な有機トレーサー成分は少なく, 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸 (DHOPA) やフタル酸などに限られていた. 一方で, チャンバー試験では, NO_x 存在下でのトルエン由来 SOA に, ニトロフェノール類などニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) が検出されていた. これらの成分はニトロ基を有するため, 光を吸収する特性を持つ成分も多く, 気候変動の観点からも重要である. そこで発表者は, 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 NAHCs の多成分一斉分析法を開発し, フィルター捕集による野外観測から NAHCs の濃度実態, 同時に測定した既存トレーサーとの比較により NAHCs の起源解析を行ってきた. また, 室内実験より得られた SOA 試料を分析し, 一部の NAHCs は NO_x 存在下において重要な二次生成有機成分であることを確認した. これらの結果に基づいて, NAHCs の中から ASOA の新規指標成分を提案した. 本発表では, これまで行ってきた野外観測の取り組みとそこから得られた知見を中心に紹介する.

化学物質分析法開発に関する基礎的研究 (8)

深渡 柚¹⁾, 長谷川瞳²⁾, 平生進吾²⁾, 小野純子³⁾, 吉野共広⁴⁾, 飛石和大⁵⁾

¹⁾岩手県環境研セ, ²⁾名古屋市環科セ, ³⁾大阪府環農水研, ⁴⁾神戸市健科研, ⁵⁾福岡県保環研

第2回環境化学物質3学会合同大会 (徳島県徳島市) 2023年5月

【はじめに】

確立した測定法が無い環境中化学物質について, LC/MS 及び GC/MS 等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.

水質試料中の(1)アジルサルタン, (2) N-フェニルマレイミド, (3)ジアクリル酸ヘキサメチレンの分析法を検討した.

【水質試料中の N-フェニルマレイミドの分析】

[概要] N-フェニルマレイミドは, 耐熱性樹脂原料, ゴム加硫性改質剤, 殺菌剤, 医薬, 農薬及び染料の中間体としての用途がある物質で, 化管法の第1種指定化学物質に指定されている. 本研究では, 環境水中に存在する N-フェニルマレイミドを LC/MS で定量する方法を検討した.

[方法] 水質試料 100 mL をフラスコに取り, 6 mol/L 塩酸 100 μ L を加えて混和した後, 固相カートリッジで抽出する. 精製水で洗浄後, 窒素ガスにて乾燥し, メタノール 5 mL で溶出する. 精製水を添加して 10 mL に定容したものを試験液とし, LC/MS で測定する.

[結果] 本法による IDL は 1.16 pg (試料換算濃度は 0.058 μ g/L) であり, 2~1000 ng/mL の範囲で検量線の直線性が確認された. また, 本法の MDL は 0.13 μ g/L, MQL は 0.35 μ g/L であった. N-フェニルマレイミドを海水に 100 ng 添加した時の回収率は 97% (CV 値 3.6%) であった. 本法により, 名古屋市の河川水及び海水を測定したところ, いずれの地点も不検出であった. 以上の結果から, 本法は水質試料中に含まれる 0.1 μ g/L 程度の N-フェニルマレイミドを検出できるものと判断される. また, 本物質は非常に加水分解が進みやすく, 試料採取後は速やかに塩酸を添加し, 保存の際は-30 $^{\circ}$ Cの冷凍庫内で十分に保冷をする等, 注意が必要である.

(第31回環境化学討論会 (環境化学物質3学会合同大会) 講演要旨集より転載)

化学物質分析法開発に関する基礎的研究 (8)

深渡 柚¹⁾, 長谷川瞳²⁾, 平生進吾²⁾, 小野純子³⁾, 吉野共広⁴⁾, 飛石和大⁵⁾

¹⁾岩手県環境研セ, ²⁾名古屋市環科セ, ³⁾大阪府環農水研, ⁴⁾神戸市健科研, ⁵⁾福岡県保環研

第2回環境化学物質3学会合同大会 (徳島県徳島市) 2023年5月

【はじめに】

確立した測定法が無い環境中化学物質について, LC/MS 及び GC/MS 等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.

水質試料中の(1)アジルサルタン, (2) *N*-フェニルマレイミド, (3)ジアクリル酸ヘキサメチレンの分析法を検討した.

【水質試料中のジアクリル酸ヘキサメチレンの分析】

[概要]ジアクリル酸ヘキサメチレンは, アクリル樹脂のモノマーや高分子改質剤として使用されている. 化審法届出公表値では, 2012年から2019年まで「1,000トン未満」の製造・輸入量であると示されている. この物質が環境中に排出された場合, 23%程度が水質に, 0.1%程度が底質に, 76%程度が土壌に存在すると分配予測されている. 但し, それぞれの環境中における存在量は, 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, 水質中のジアクリル酸ヘキサメチレンを LC/MS/MS で定量する方法を検討した.

[方法] 水質試料 1~100 mL を分取し, 超純水で希釈して 200 mL に定容する. さらに, ヒドロキノン-アセトニトリル溶液 (100 mg/L) を添加した. このヒドロキノン-アセトニトリル溶液は, 重合禁止剤として使用されているものである. 試料水を, Oasis HLB Plus で固相抽出してからヒドロキノン-アセトニトリル溶液 (0.5 mg/L) で溶出した. 得られた試験液をヒドロキノン-アセトニトリル溶液 (0.5 mg/L) を用いて 10 mL に定容し, LC/MS/MS で定量を行った.

[結果] 水質試料が 100 mL の場合, 添加回収率が 50%程度となった. さらに, 水質試料が 10 mL の場合, 回収率は 70%程度となった. 一方, 水質試料が 1 mL の場合では, 良好な結果が得られた. これは, 試料水中のマトリックス成分によるイオン化抑制 (イオンサプレッション) の可能性が示唆された. そこで, 確認試験を実施した結果, イオン化抑制が確認された. また, 3日間程度の試料の保存性試験を実施した結果, 重合禁止剤としてヒドロキノンを添加することである程度重合を抑止して損失を抑えることができることも分かった.

(第31回環境化学討論会 (環境化学物質3学会合同大会) 講演要旨集より転載)

人為・植物起源の VOC と PM2.5 中 SOA トレーサーの昼夜観測

池盛文数¹⁾, 上田真久¹⁾, 西村理恵²⁾, 平松まみ²⁾, 村上友規³⁾, 高林 愛⁴⁾,
佐藤 圭⁵⁾, 茶谷 聡⁵⁾, 菅田誠治⁵⁾

1) 名古屋市環境科学調査センター, 2) 大阪府立環境農林水産総合研究所,
3) 奈良県景観・環境総合センター, 4) 奈良県水道局, 5) 国立環境研究所

第40回エアロゾル科学・技術研究討論会 (群馬県桐生市) 2023年8月

【はじめに】光化学オキシダント (Ox) は PM2.5 の二次生成に大きく関わっている。PM2.5 の発生起源に関わる研究においては、二次生成、特に VOC からの二次生成 (SOA) に関する生成メカニズム、PM2.5 への寄与、その季節変動など、その実態に関する情報が不足している。そこで本研究では、愛知県名古屋市 (都市部)、大阪府羽曳野市 (都市郊外部)、奈良県桜井市 (地方都市部) において、昼夜の PM2.5 捕集と VOC 観測を行った。特に人為・植物起源 SOA トレーサー成分とその前駆体 VOC に着目し、地域特性や季節傾向について考察したので、報告する。

【実験方法】PM2.5 と VOC の観測は、名古屋市 (名古屋市環境科学調査センター)、羽曳野市 (大阪府立環境農林水産総合研究所)、桜井市 (奈良県景観・環境総合センター) でそれぞれ行った。PM2.5 は、ハイボリュームエアサンプラに PM2.5 インパクトを取り付け捕集した。VOC は有害大気汚染物質測定方法マニュアルの捕集方法に従い捕集した。サンプリングは平日の月曜日から金曜日において、夏、秋、冬において、9:00-17:00 (昼) 17:00-翌日 9:00 (夜) で行い、PM2.5 は9試料、VOC は6-9試料をそれぞれ得た。PM2.5 は前処理を行うまで冷凍保存し、VOC はなるべく迅速に分析した。PM2.5 の成分分析について、フィルタの一部を切り出して、大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルに従い、イオン成分と炭素成分分析を行った。また、トリメチルシリル誘導体化を行って、GC-MS/MS により有機トレーサー分析を行った。分析した SOA 有機トレーサー成分は、イソプレン SOA (2-メチルグリセリン酸, 2-メチルトレイトール, 2-メチルエリスリトール)、モノテルペン SOA (ピノン酸, ピン酸, 3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸 (MBTCA)), 人為起源 SOA (2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸 (DHOPA), フタル酸, 4-メチルフタル酸) である。VOC は有害大気汚染物質測定方法マニュアルの手順に準拠し、PAMS ガスや HAPS ガスに含まれる VOC 成分を測定した。

【結果と考察】有機トレーサー成分について、各季節の昼夜の平均値を比較すると、ピノン酸とピン酸を除く SOA トレーサー成分において、夏季の日中の平均値が最も高濃度であった。一方、ピン酸は昼夜とも、秋の平均値が夏よりも高かった。ピン酸、MBTCA は α -ピネンの分解物であり、その酸化過程においてピン酸は MBTCA よりも初期に生ずることが報告されている。ピン酸と MBTCA の季節別昼夜濃度の違いは酸化程度の違いにより生じている可能性が考えられたため、日中の MBTCA/PA 比を用いて酸化程度について考察した。夏はすべての地点において、MBTCA/PA 比が高く、他の季節より酸化が進んでいることが示唆された。従って酸化の進行程度の違いが、ピン酸と MBTCA の季節別昼夜濃度の違いに影響を与えたと推察される。続いて、平均値が高濃度となる夏に注目したところ、各 SOA トレーサー成分は昼のほうが夜よりも各成分の平均値が高かった。特に、人為起源 SOA トレーサー成分は、3地点すべてで昼が夜よりも高い明瞭な日内変動を示した。イソプレン SOA、モノテルペン SOA 共に、名古屋市と羽曳野市で日内変動が明瞭ではなかったが、桜井市では明瞭な日内変動が見られた。VOC の観測結果について、対応する SOA 有機トレーサー成分と比較した。トルエンおよびイソプレンについては、その SOA トレーサー成分(それぞれ DHOPA, 2-メチルエリスリトール)と濃度変動の関係性が見られなかった。 α -ピネンについては、桜井市が他の2地点よりも高濃度かつ夜に濃度上昇する明瞭な濃度変動を示し、SOA トレーサー成分とは逆の濃度変動を示した。名古屋市と羽曳野市においては、トルエンやイソプレンと同様に、SOA トレーサー成分との濃度変動の関係性が見られなかった。桜井市の南には杉の森林である吉野杉林業地帯が広がっており、そこからの排出が α -ピネン濃度に強く影響を与えていると考えられる。

人為起源 VOC と PM2.5 中ニトロ芳香族炭化水素類の昼夜観測

池盛文数¹⁾, 上田真久¹⁾, 長谷川瞳¹⁾, 西村理恵²⁾, 平松まみ²⁾, 村上友規³⁾,
高林 愛⁴⁾, 佐藤 圭⁵⁾, 茶谷 聡⁵⁾, 菅田誠治⁵⁾

1) 名古屋市環境科学調査センター, 2) 大阪府立環境農林水産総合研究所,

3) 奈良県景観・環境総合センター, 4) 奈良県水道局, 5) 国立環境研究所

第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023年9月

【はじめに】微小粒子状物質 (PM2.5) の環境基準達成率は、令和3年度に全国の観測局において100%となったが、光化学オキシダント (Ox) の環境基準は、全国の観測地点でほとんど達成できていない。Ox 生成には大気中の揮発性有機化合物 (VOC) が大きく関わっている。また、Ox は PM2.5 の二次生成に大きく関わっており、特に、VOC からの二次生成 (SOA) に関する生成メカニズムやその季節変動など、その実態に関する知見は未だ不足している。そこで本研究では、愛知県名古屋市 (都市部)、大阪府羽曳野市 (都市郊外部)、奈良県桜井市 (地方都市部) において、昼夜で芳香族炭化水素類などの人為起源 VOC と人為起源 VOC から二次生成するニトロ芳香族炭化水素類 (NAHCs) の観測を行い、結果を考察した。

【方法】観測は、名古屋市 (名古屋市環境科学調査センター)、羽曳野市 (大阪府立環境農林水産総合研究所)、桜井市 (奈良県景観・環境総合センター) において、2022年8月22日-26日の9:00-17:00 (昼) 17:00-翌日9:00 (夜) で行い、VOC は6-9試料、PM2.5 は9試料をそれぞれ得た。VOC 観測は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠しキャニスタ法により行い、PAMS ガスや HAPs ガスに含まれる VOC 成分を大気濃縮器付き GC-MS で分析した。PM2.5 はハイボリュームエアサンプラに PM2.5 インパクタを取り付け捕集し、前処理を行うまで冷凍保存した。PM2.5 中の有機物分析は、有機物の抽出を行い、一部の抽出液を濃縮・乾固した後、トリメチルシリル誘導体化 GC-MS/MS 法により極性有機トレーサー成分を、また一部の抽出液を濃縮・乾固した後、再溶解し LC-MS/MS 法により NAHCs を分析した。

【結果】夏の観測結果について、トルエンを含む芳香族炭化水素類は、桜井では夜>昼、名古屋では昼>夜の傾向が見られたが、羽曳野では明瞭な日内変動が見られなかった。一方、5-ニトロサリチル酸は全地点で明瞭な昼>夜の傾向が見られた。5-ニトロサリチル酸はトルエンなどの単環芳香族炭化水素に加え、2環のナフタレンからも光酸化反応で生成する。名古屋の観測では、フタル酸と5-ニトロサリチル酸が8月22日の昼に大きく上昇していた。フタル酸はナフタレンの光酸化反応による分解物として知られているため、ナフタレンからの二次生成の影響が示唆される。2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールは、羽曳野と桜井では昼>夜の日内変動を示したが、名古屋では夜間に高い傾向が見られた。2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコールはトルエンの光酸化反応に加え、*o*-クレゾールの暗反応でも生成することが知られており、名古屋では重要な生成過程であることが示唆される。以上の結果より、SOA 実態把握のためには、トルエンなどの VOC に加え、ナフタレンやクレゾールなどの Intermediate-volatility organic compounds (IVOCs) の観測を行い、SOA に対する寄与評価に加え、その発生源を調査する必要がある。

(第64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 (2)

中島寛則

名古屋市環境科学調査センター

第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023年9月

【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年度より実施し一定の効果を上げており、以前に2020年度の結果の概要について報告したり。そこで今回は、2021～2022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する。

【調査方法】

調査地点：川名公園南側歩道 (名古屋市昭和区)

調査時期：2021年7月1日～9月30日、2022年7月1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：

晴れの平日の日中 (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時間あたり保水性アスファルトが約6.3～8.5L/m²、ブロックが約0.8～1.2L/m²とした。

各舗装の表層付近に自動記録式温度計を埋め込み、10分間隔で連続して地表面温度を測定した。対照として通水を行わないアスファルト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週間ごとの晴れの日の15時に測定した。

【結果と考察】

図1に2021年及び2022年の、湧水を通水した日における、アスファルトとの地表面温度差について、日中及び夜間の平均値及び最大値の推移を示す。この結果、アスファルトと比較して、湧水を通水した日には、地表面温度の減少が認められ、特に2022年の方が大きな効果が認められた。さらに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く、最大で21.5℃地表面温度が減少する結果となった。加えて、夜間においても一定の温度低減効果の継続が認められた。

また地上での気温測定の結果、保水性アスファルトでは特に地上0.6mで、気温が低く湿度が高くなる傾向があった。今回の結果より、保水性アスファルトは湧水の通水による地表面温度の低減効果が大きく、ヒートアイランド対策として、一定の効果が期待できることが示唆された。

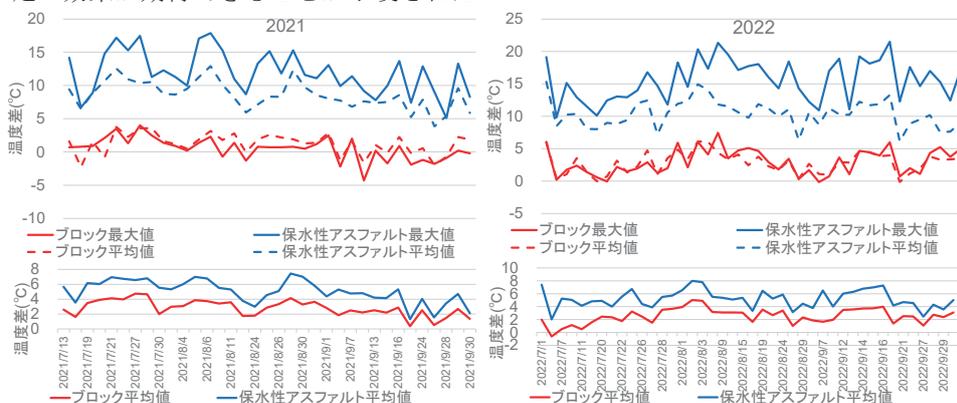


図1 地表面温度差の推移 (上段：日中、下段：夜間)

(第64回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

光化学オキシダントにおける気象要因を補正した経年変化の検討 2

山神真紀子¹⁾, 久恒邦裕¹⁾, 長田和雄²⁾, 北田敏廣³⁾¹⁾ 名古屋市環境科学調査センター, ²⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科,³⁾ 豊橋技術科学大学

第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023年9月

【はじめに】

我が国の光化学オキシダント (Ox) の環境基準達成率は極めて低く、名古屋市においても令和4年度の環境基準達成率は一般局、自排局ともに0%である。Ox濃度は気象要因により変動するため、どの気象要因によってOx濃度が上昇するのかを把握することは重要である。また、気象要因の影響を数値化することで、気象条件による変動を補正した経年変化を推定することが可能となる。そこで、米国EPAで用いられている統計モデル¹⁾²⁾を参考に、名古屋市におけるOx濃度と関連の大きい気象要素について前報³⁾に引き続き検討を行った。

【方法】

Ox濃度の上昇と関連する気象要因を把握するため、Ox濃度が最も高くなりやすい13~15時の平均値から最も低くなりやすい5~7時の平均値を引いた差分 (ΔO_x) を対象とした。対象期間は2012~2023年の3~5月である。対象地点は名古屋市内の一般環境測定局である天白保健センターとした。気象要素は名古屋地方気象台で測定した気温、相対湿度、降水量、日射量、日照時間、天白保健センターで測定した紫外線量 (UVA)、風向風速、対象地点上空200m、14時を起点とした後方流跡線を用いた。気象要因を調整する方法として一般化線形モデル (GLM) を使用し、以下のように仮定した。

$$g(\mu_i) = \alpha_0 + \sum_{k=1}^n \beta_k * f(x_{ik}) + \sum_{p=2012}^{2023} \gamma_p * Y_p + \sum_{d=0}^1 \delta_d * W_{d,i}$$

ここで μ_i は i 日目の ΔO_x 濃度で、 $g(\cdot)$ はリンク関数を表し \log を指定した。 x_{ik} は k 番目の気象変数、 $f(\cdot)$ は平滑化関数を表し、自然スプラインを選択した。 Y_p は年の影響を表し、 p で年を指定、 $W_{d,i}$ は曜日の影響を表し、 d で平日・週末を指定した。 α_0 , β_k , γ_p , δ_d はパラメータの推定値である。 GLM モデルは R version 4.1.0 のモデリング機能を用いた。 Akaike's information criterion (AIC) を用いて関連の高い最大10個の気象要素を選択してモデルを最適化した。

【結果と考察】

2021~2023年の5月における ΔO_x の測定値とモデルによる計算値を図に示す。また、日ごとの各気象要素が5月の各気象要素の平均値からのずれにより生じたOx濃度の推定値を併せて示す。 ΔO_x の測定値と計算値は概ね一致しており、決定係数は0.73 ($n=87$) であった。 ΔO_x が40ppbを超える高濃度となる場合は最高気温と最低気温の差、4~6時の平均風速、昼間 (10~15時) の平均気温と関連していることが多く、 ΔO_x が10ppb以下の場合には最高気温と最低気温の差、昼間の相対湿度、4~6時の平均風速、紫外線量が関連していた。

引用文献

- 1) L. Camalier et al., Atmos. Environ. 41, 7127-7137 (2007)
- 2) B. Wells et al., Atmos. Environ. 248, 118234 (2021)
- 3) 山神ら, 第63回大気環境学会年会講演要旨集, p.358 (2022)

(第64回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

PM2.5 中水溶性亜鉛の測定および解析

久恒邦裕, 山神真紀子
名古屋市環境科学調査センター

第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023年9月

【はじめに】

PM2.5 の無機成分は、含有量は微量だが成分 (元素) が不変であることから、発生源の情報を解析するために有用である。しかし、無機成分がどのような形態で採取されているかについては、十分な知見が無い。現在、無機成分の分析は、酸分解による前処理の後、ICP-MS による元素の全量測定が基本となっており、採取された形態が水溶性と非水溶性の混合であっても、その区別はできない。そこで今回、イオンクロマトグラフにより水溶性の亜鉛 (以降、WSZn) の量を定量し、ICP-MS で測定した全亜鉛 (以降、Zn) の量や他の無機成分と比較した。

【測定方法】

Zn の測定は、PM2.5 の無機成分のマニュアルに従って ICP-MS で測定した。WSZn の測定は、イオン成分のマニュアルに従った前処理の後、イオンクロマトグラムで測定した。試料採取は 2021 年度の夏季、秋季および冬季、2022 年度は 4 季節の各 2 週間で行った。測定は元塩公園、千竈 (自動車排出ガス測定局) および富田支所、守山保健センター (一般環境大気測定局) の 4 地点で行った。

【測定結果】

図 1 に、富田支所の 2022 年度春季における Zn と WSZn の日変動を示した。WSZn の変動は Zn とおおむね連動していた。図 2 には両者の散布図を青い点で示した。回帰直線の傾きは 0.82 で、Zn のうち 8 割が水溶性であることが明らかとなった。同地点の夏季のデータは図 2 に赤い点で示した。回帰直線の傾きは 0.38 であった。年間を通じてみると、回帰直線の傾きは春および冬に高く、夏および秋に低かった。

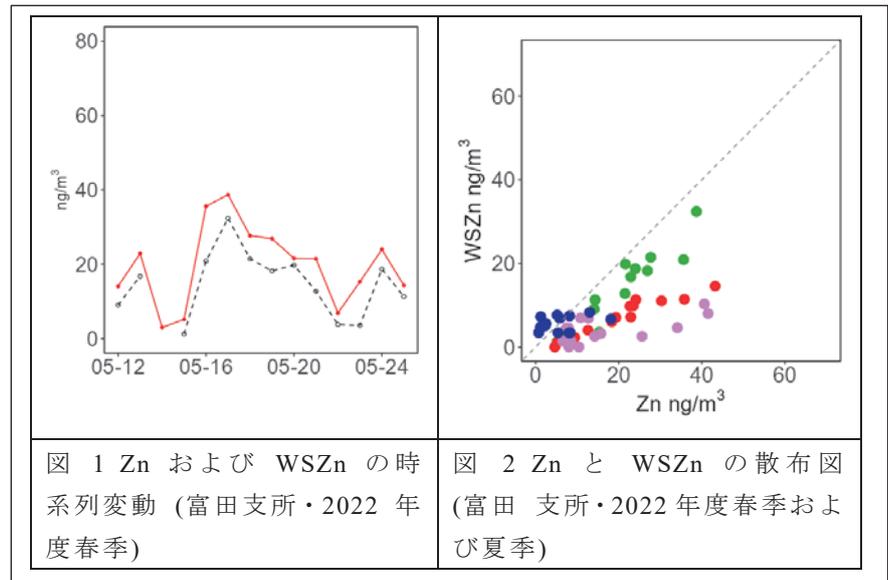


図 1 Zn および WSZn の時系列変動 (富田支所・2022 年度春季)

図 2 Zn と WSZn の散布図 (富田支所・2022 年度春季および夏季)

この傾向は 4 地点共に確認され、また 2021 年度も同様の傾向であった。

富田支所の 2022 年度データで、PM2.5 の常時監視で測定している主要イオン、OC、EC および無機成分のうち、WSZn とと相関係数が最も高かったのは、Pb の 0.83 だった。濃度が高い領域において、両者には高い相関が認められた。次に相関係数が高かったのは、Cr の 0.81、Ni の 0.80 が続き、以下 Fe (0.77)、Cd (0.76)、V (0.74)、Se (0.73)、Sb (0.73)、Mo (0.71)、Mo (0.70) が 0.70 を超えていた。WSZn と非水溶性 Zn の相関は 0.12 と低かった。石炭燃焼の指標とされる Pb、鉄鋼業の指標とされる Cr や Fe、石油燃焼の指標である Ni や V など、様々な既知の発生源との関連が疑われた。

【reference】

- 1) 無機元素測定法 第 2 版, 環境省 (2019)
 - 2) イオン成分測定法 第 3 版, 環境省 (2019)
- (第 64 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 (119) 一湿性沈着—

久恒邦裕¹⁾, 豊岡久美子²⁾, 倉橋雅宗³⁾, 堤 清香⁴⁾, 大原真由美⁵⁾, 弓場彬江⁶⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学調査センター, ²⁾ 茨城県霞ヶ浦環境科学センター, ³⁾ 島根県保健環境科学研究所, ⁴⁾ 長崎県環境保健研究センター, ⁵⁾ 大気環境学会中国四国支部, ⁶⁾ アジア大気汚染研究センター

【全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会】

第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023年9月

【はじめに】 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年より全国での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の汚染実態を把握することを目的としている。本報告では2021年度の調査結果を報告する。

【調査地点】 2021年度の湿性沈着調査には、全国の地方環境研究所40機関が参加し、53地点のデータを収集した。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又は一部を参考値とした。また、地域ごとの特徴を把握するため、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)、今回はうるまの1地点のみの6つに分類し、pHと主要イオンの傾向を調べた。

【結果と考察】 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に示した。また、地域ごとおよび全国の主要イオン成分濃度の年平均値を図2に示した。

pHの年間平均は4.55 (鹿児島)–6.28 (旭) の範囲にあり、加重平均は5.08であった。H⁺濃度の加重平均は8.2 μmol L⁻¹ で、地域別にみると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、EJ, SW以外で冬季に高くなる傾向を示した。nss-SO₄²⁻濃度の年間平均は、3.2 (勝浦)–11.1 (鹿児島) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は6.3 μmol L⁻¹であった。地域別にみるとNJ, JS, WJで高く、EJ, CJで低い傾向を示した。季節変動については、JSで冬季に高くなる傾向を示した。NO₃⁻濃度の年間平均は、5.4 (銚子・勝浦)–19.1 (前橋) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は11.1 μmol L⁻¹であった。地域別にみるとJSで高かった。季節ごとにみると全国的に夏季に低く、冬季に高くなる傾向が見られた。NH₄⁺濃度の年間平均は、5.6 (勝浦)–38.5 (旭) μmol L⁻¹ の範囲で、加重平均は12.9 μmol L⁻¹であった。EJでは畜産の影響により、極端に高い地点が確認できた。季節ごとの変動は、冬季に高くなる傾向が見られた。

イオン成分の直近10年の経年変動は、横ばいまたは減少傾向で、明確な上昇傾向はみられなかった。

(第64回大気環境学会年会講演要旨集より転載)

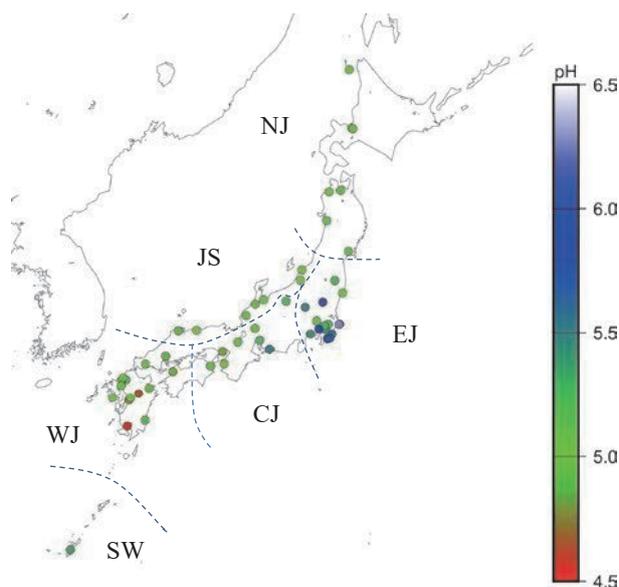


図1 2021年度調査地点

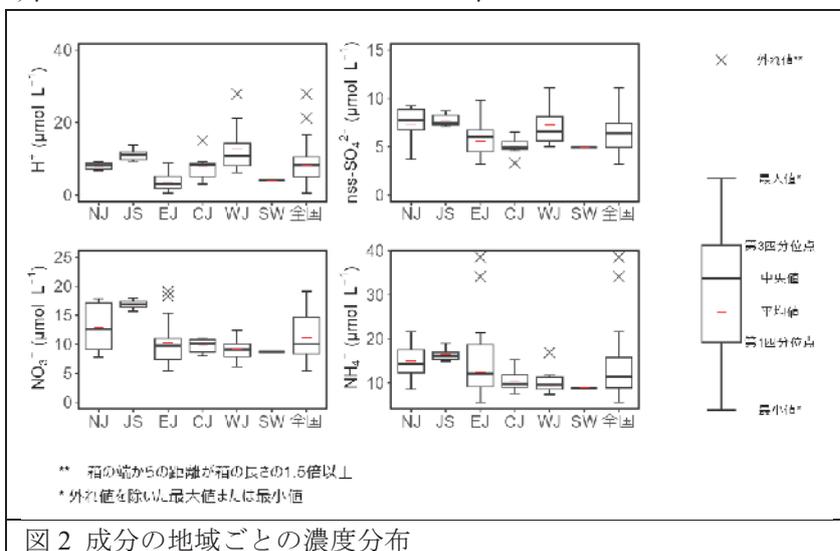


図2 成分の地域ごとの濃度分布

名古屋市熱田区太夫堀の底生藍藻

福岡将之, 大畑史江, 岡村祐里子
名古屋市環境科学調査センター

第26回自然系調査研究機関連絡会議 (NORNAC26) (兵庫県三田市) 2023年11月

愛知県名古屋市熱田区に位置する太夫堀は、かつての白鳥御材木場・御船蔵の跡であり、現在は同区の白鳥公園内の親水空間として利用されている。満潮時には隣接する堀川の水が流入することがあるが、詳細な流出入ルートは明らかでない。当地点は、市において継続的な水質調査を行っていないが、1年を通して多量の植物プランクトンの増殖が見られるほど栄養塩濃度が高く、2021-2022年度には死魚事例も発生した。そのため、化学的分析のみならず指標生物も用いた多面的な水質監視が求められる。一方、太夫堀を含め、名古屋市では指標生物として有用な底生藻類に関する知見が乏しい。演者らは、水域の底生藻類の主要な分類群である藍藻に着目した。本研究では、富栄養化が進行した水域である本調査地に産する底生藍藻を対象とし、藍藻相と水質の季節変化を明らかにすることを目的として調査を実施した。本発表では、2022年10月から2023年6月の結果を報告する。

調査地の水底からスポイトを用いて毎月1回試料を採集し、研究室に持ち帰って光学顕微鏡による種同定を行った。試料は10%ホルマリン固定標本として保存した。試料採集と同時に以下の項目について水質分析を行った：pH、化学的酸素要求量 (以下 COD)、全りん (以下 TP)、全窒素 (以下 TN)、クロロフィル *a* 濃度 (以下 Chl. *a*)、塩化物イオン (以下 Cl⁻)。加えて、Cl⁻濃度から塩分を算出した。

調査の結果、2022年10月から2023年6月において合計7目7科9属10分類群3未同定分類群の底生藍藻を確認した。調査中の水質は pH: 9.0-10.5 (9.6±0.5), COD: 24.6-48.8 (38.3±8.2) mg/L, TP: 0.1-0.3 (0.2±0.1) mg/L, TN: 1.0-3.7 (2.2±0.8) mg/L, Chl. *a*: 25.2-176.8 (108.6±46.2) µg/L, Cl⁻: 271.5-1317.2 (894.0±309.5) mg/L, 塩分: 0.5-2.4 (1.6±0.6) ‰となった。

出現分類群のうち、以下の分類群は全月で出現が確認され、調査地の優占分類群であると考えられる：*Anathece minutissima*, *Aphanocapsa grevillei*, *Ap. holsatica*, *Merismopedia punctata*。調査地は、市内の主要なため池と比較しても pH, COD, TP, TN, Chl. *a* の値が高く、富栄養化が進行した水域であることが確かめられた。調査地の塩分は全月を通して Venice system の Mixooligohaline であった。出現分類群は全て淡水または汽水に生育可能な分類群であり、その生態は調査地点の水質と合致していた。今後も清廉な環境のみならず、本調査地のような都市部に存在する富栄養化が進行した環境でも調査を行うことで、市内の水質評価に有用な底生藻類相の知見を蓄積することができるだろう。

太夫堀における水質・植物プランクトン調査結果

～魚斃死の対策に向けた基礎資料として～

大畑史江, 岡村祐里子, 福岡将之
名古屋市環境科学調査センター

第50回 環境保全・公害防止研究発表会 (鳥取県鳥取市) 2023年11月

【はじめに】

太夫堀は白鳥御材木場・御船蔵の跡であり、名古屋市史上重要な堀である。この太夫堀において、2021年10月および2022年5月、魚斃死事件が発生した。シアン、六価クロムや残留塩素、n-ヘキサン抽出物といった毒性の強い物質は検出されなかったが、化学的酸素要求量 (以下 COD) と pH の値が高く、水域の富栄養化がすすんでいる様子が窺えた。斃死した魚種はボラ *Mugil cephalus cephalus* であった。解剖し鰓を検鏡したところ損傷とうっ血、粘液の分泌が顕著にみられた。また *Tetraselmis* 属と思われる鞭毛藻類が絡まっていた。

本発表では比較的短期間に2件の魚斃死が起きた原因として、①水質汚濁または②鞭毛藻類 (*Tetraselmis* 属) の大量発生を想定し、これらの要因について継続的に調査を行った結果を報告する。

【方法】

- 水質：2022年6月から2023年6月にかけて、月に1度採水を行い、クロロフィル a (以下 Chl.a)、COD、全窒素、全リン、リン酸態リン、溶存酸素、塩分の分析を行った。ただし塩分は塩化物イオン濃度から換算した。分析方法は JIS K 0102 および上水試験法に従った。
- プランクトンの観察：ろ紙5種 A を用いて100倍程度に濃縮したものを光学顕微鏡下で観察した。

【結果と考察】

塩分は0.5–3.3‰と *venis system* において最も淡水に近い区分の汽水である *Mixooligohaline* に該当した¹⁾。また全リン、Chl. a 濃度の平均値は Forberg らの過栄養池の基準を大幅に超える高い値を示し²⁾、藍藻類が優占する様子がしばしば観察された。さらに硫黄細菌の *Beggiatoa* 属が頻繁に観察されたことから、硫化物が蓄積しているものと推測されるが、溶存酸素濃度は調査期間を通じて高い値を示した。

Tetraselmis 属については10月と5月にブルームが確認され、5月の細胞数は180 cells/ml に達した。また9月に採取した底質中にも *Tetraselmis* 属と思われる個体が多数確認された。一般に *Tetraselmis* 属は冬～春に出現し夏はシストの状態に休眠しているといわれる³⁾が、太夫堀では冬にはほとんど観察されなかった。太夫堀における *Tetraselmis* 属のブルームは頻繁ではないものの、前年度に魚斃死が起きたのと同じ季節に発生していた。魚斃死の一因となった可能性もあることから、今後も継続的に観測していく必要がある。

引用文献

- 1) 益子, 汽水の生物学 (1981)
- 2) Forsberg, C. and Ryding, S.O., Eutrophication Parameters and Trophic State Indices in 30 Swedish Waste-Receiving Lakes. (1980)
- 3) 堀ら, 藻類の生活史集成 第1巻 p366–367 (1994)

(第50回 環境保全・公害防止研究発表会要旨集より転載)

名古屋市内地下水中のふっ素汚染の現状と原因推定

山守英朋, 長谷川絵理
名古屋市環境科学調査センター

日本水環境学会中部支部研究発表会 (愛知県名古屋市) 2023年11月

はじめに:

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。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。本報告では、地下水のイオンバランス、pHの分布、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。

地下水のイオンバランス解析結果:

地下水の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、停滞性の地下水パターンを示し、更にpHは弱アルカリ性を示した。このタイプの地下水で、ふっ素濃度が高い試料が多かった。

土壌全含有量・溶出量測定結果:

土壌全含有量結果では、地域的傾向は認められなかった。土壌溶出量結果では、地下水のふっ素濃度分布と同様な傾向が認められた。SEM-EDX分析では、氷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。

島田¹⁾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、名古屋市内の西部地下水中のふっ素はこの機構により浸出していると推定された。

参考文献

- 1) 島田允堯:自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:フッ素,応用地質技術年報, 30, 3-29 (2011)

藤前干潟における漂着物中のマイクロプラスチックの調査

平生進吾, 山守英朋, 長谷川瞳, 長谷川絵理
名古屋市環境科学調査センター

日本水環境学会中部支部研究発表会 (愛知県名古屋市) 2023年11月

大きさが5 mm未満の微細なプラスチックのことを指しているマイクロプラスチックについては、近年海洋における生態系への悪影響が強く懸念されてきている。その悪影響として、ベクター効果やプラスチック添加剤による環境の汚染、ゴミの問題などが挙げられている。一方で、ラムサール条約に登録された湿地である藤前干潟では、以前よりゴミの不法投棄や漂着の結果として多くのプラスチックごみがあることが知られていた。そこで、本調査では、名古屋港に接した藤前干潟における漂着物中の目視が可能なマイクロプラスチックの計測を行った。その結果、藤前干潟の漂着物から大量のマイクロプラスチックが見つかった。このうち、雑多のプラスチック片や徐放性肥料の殻が多く見つかった。また、レジンペレットや発泡スチロールも見つかった。これらのマイクロプラスチックは、伊勢湾などの外洋から漂着したものではなく、陸地側から排出されたものであると推定することができた。また、これらのマイクロプラスチックの材質は、そのほとんどがポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンであった。これらの藤前干潟の現状について、他の地域と比較するとその傾向に大きな違いが見られた。これは、他の地域と発生源などの違いを反映した物であろうと推察できた。

水質調査結果から見た荒子川の姿

長谷川絵理，山守英朋，長谷川瞳，大畑史江，岡村祐理子，上田真久
名古屋市環境科学調査センター

日本水環境学会中部支部研究発表会 (愛知県名古屋市) 2023年11月

荒子川は名古屋市中川区，港区を流れ名古屋港へ流入する普通河川で，流域は住宅地や工業地帯として市街化されている．主な流入水は工場排水，下水再生水，庄内用水路からの農業用水余剰水である．荒子川は地盤沈下の影響により自然流下で名古屋港へ排出できないため，河口部で水を堰き止め，河口にあるポンプ所によってポンプ排水を行っている．そのため，河川下流部で河川水が滞留しやすく，流入水が減少する非かんがい期 (11～3月) での水質の悪化が懸念されている．そこで，荒子川5地点と流入水3地点の水質調査を通年で行い，水質の季節変動を調べた．

調査の結果，上流部ではかんがい期と非かんがい期での水質の差は見られなかった．しかし，下流部から河口ではかんがい期に比べて非かんがい期の方がBODでは約3.5倍，窒素・リンでは約3倍，クロロフィルaでは約16倍高い値となった．非かんがい期には荒子川の流入水の大部分を占める農業用水余剰水の流入がなくなることによって河川水量が減り，下流部で水が滞留しBODや全窒素等の値が上昇したと考えられた．

荒子川の水質を良好に保つためには滞留時間を短くすることが大事であり，様々な導水により河川流量を増やすことで水質改善効果が期待される．

植物プランクトンの優占種からみた名古屋市内ため池の現況

大畑史江, 岡村祐里子, 福岡将之
名古屋市環境科学調査センター

日本水環境学会中部支部研究発表会 (愛知県名古屋市) 2023年11月

一般に、アオコを形成する藍藻類 (以下、アオコ形成種) の優占は、栄養塩濃度が高く滞留時間が長い池で起こりやすいことが知られている。名古屋市内の主要なため池 13 池において水質分析と植物プランクトンの観察を行ったところ、市内の池においてもアオコ形成種の優占頻度には栄養塩濃度が大きく影響していた。しかし一部の池においては、比較的栄養塩濃度が低いにも関わらずアオコ形成種の優占がみられる場合や、栄養塩濃度が高い池であるにも関わらずアオコ形成種の優占がみられない場合があった。集水域の面積と池体積の比から簡易的に滞留時間の長短を推測したところ、滞留時間が比較的長いと推測される池では、栄養塩濃度が比較的低くてもアオコ形成種の優占がみられる場合があった。また池の周辺環境や集水域、冬の珪藻類の発生状況から、池によっては腐植質・塩化物イオンなどの影響で藍藻類の発生が抑制されている可能性も考えられた。

ほとんどの池において内部生産は水質に大きく影響していた。池や季節により内部生産の主要因となる植物プランクトンの種類が異なっており、夏～秋の水質は藍藻類に、冬～春の水質は珪藻類に影響されている池が多く見られた。植物プランクトンの発生パターンが名古屋市内の池の水質とその季節変動に影響している様子が明らかとなった。

六フッ化硫黄を用いた名古屋市内の地下水の滞留時間の推定

森 健次

名古屋市環境科学調査センター

第38回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会 (大阪府堺市) 2024年1月

1 はじめに

地面に降った雨の一部は地面に浸透し、地下水となり(涵養)、その後井戸水として利用されたり、湧き水として流れ出たりする。市内には多数の湧き水が確認されているが、一部では水量が減っている。これは、市街化により雨が地面に浸透する量が減った結果だと考えられる。雨が十分に地面に浸透すれば、地下水の水量を維持でき、水害のリスクを軽減できるため、名古屋市では雨をできるだけ地面に浸透させることを目指している。対策の立案には、雨が地面に浸透してから汲み上げられる(湧き出る)までの期間(滞留時間)の情報が重要である。

地下水の年代測定には、かつてはトリチウムやフロン類をトレーサーとして分析する方法が用いられた。しかし降水中のトリチウム濃度は近年ではほぼ一定で、フロン類もモントリオール議定書による排出規制を受け、大気中の濃度は頭打ちから減少に転じており、これらをトレーサーとして利用することは難しくなりつつある。

そこでこれらに代わって六フッ化硫黄(SF₆)がトレーサーとして注目されるようになった。大気中のSF₆濃度は、1970年代から現在まで単調に増加している。そこで、名古屋市内の大気中のSF₆濃度も調査した上で、SF₆の特性を利用して地下水の滞留時間を推定した。

2 調査概要

大気中のSF₆濃度の測定は、市内7地点で2020年6月から2023年4月まで毎月、キャニスター缶に24時間かけて採取したものをガスクロマトグラフ-電子捕獲検出器により行った。地下水中のSF₆濃度の測定は、市内4地点で2021年5月から2023年3月までに採水したものをガスクロマトグラフ-電子捕獲検出器により行った。

試料中のSF₆は非常に微量であるため、ガスクロマトグラフの前段に濃縮装置、さらにその前段に(水試料について)水相から気相にSF₆を追い出して導入する装置を製作した。

得られた地下水中のSF₆濃度から、ヘンリーの法則により地下水が涵養された時点での大気中のSF₆濃度を求めた。涵養域の地中の温度は市内の年平均気温と同じ16°Cであると仮定し、ヘンリー定数は311 μmol/(kg·atm)とした。市内の大気中のSF₆濃度が上記の濃度であったと考えられる年代をその地下水の涵養年代と推定した。

3 結果と考察

名古屋市内の大気中のSF₆濃度を測定した結果、最低は10.7 ppt、最高34.3 pptと分布に幅があったが、世界平均を下回る例は無かった。観測した期間中の平均は約14.0 pptで、これは同期間の世界平均と比べて30%高かった。この比率は、浅井らが2011年2月から2012年8月にかけて行った同様の観測とも一致した。

これら以外の期間に市内の大気中のSF₆濃度を観測した例は把握していないが、同様に世界平均の約1.3倍だったと仮定して、滞留時間の推定を行った。

例えば山島公園で2021年に採水した湧き水中のSF₆濃度を測定すると2.83 fmol/kgであった。これをヘンリー定数で割ると9.2 pptとなり、これが山島公園の湧き水が涵養された時の大気中SF₆濃度であると考えられる。前述の仮定に基づくと市の大気中のSF₆濃度が9.2 pptだったのは2010年なので、滞留時間は11年と推定できる。

他の3地点について同様の方法で推定した結果、どの地点でも10年程度かそれより短いという結果となった。

比較的浅い地層を流れる地下水では、滞留時間は10年程度までのことが多いとされており、今回の推定は妥当な範囲だと考えられる。

4 おわりに

上記の結果に基づけば、浅い地下水であれば、水量が減少し、あるいは水質が悪化した場合でも、適切な対策を行えば10年程度で回復・改善が期待される。逆に、対策を行って10年以上経っても水量の回復や水質の改善が見られない場合には、その対策が適切ではないと判断できる。

本研究が地下水を保全するための政策の一助となれば幸いである。

1) 浅井和由, 辻村真貴, 茂木勝郎: 日本の都市域周辺における大気SF₆濃度の分布—SF₆地下水年代推定への影響—, 地下水学会誌, 59(4), 345-354 (2017)

化学物質環境実態調査・担当者プレゼンテーション

(N-フェニルマレイミド (水質)) 分析法開発調査

長谷川 瞳, 平生 進吾
名古屋市環境科学調査センター

環境省主催 令和5年度 化学物質環境実態調査 環境科学セミナー (東京) 2024年1月

本研究では、LC-MSにより河川や海域など水質試料中において0.071 µg/LのN-フェニルマレイミドを検出する手法を開発した。本法におけるN-フェニルマレイミドのMDLは0.13 µg/L、MQLは0.35 µg/Lであった。N-フェニルマレイミドを海水に100 ng添加した時の回収率は97% (CV値3.6%)であった。本法により、名古屋市の河川水及び海水を測定したところ、いずれの地点も不検出であった。

水質中のN-フェニルマレイミドの分析

名古屋市環境科学調査センター
長谷川 瞳

物性情報

N-フェニルマレイミド

【分子量】 173.16
【融点】 90.5 °C
【溶解性】 6.97 × 10³ mg/L (水: 25°C)
【log K_{ow}】 1.09
【ヘンリー定数】 3.26 × 10¹⁰ atm·m³/mol (25°C, 推定値)
【用途】 耐熱性樹脂原料、ゴム加硫性改質剤、殺菌剤、医薬、農業及び染料の中間体

分析フローチャート

```

    graph TD
      A[水質試料 100mL HClで酸性に] --> B[固相抽出 Sep-Pak PS2]
      B --> C[洗浄 精製水 10 mL]
      C --> D[乾燥 遊業吹付 20分]
      D --> E[溶出 メタノール 5 mL]
      E --> F[定容 精製水を加えて 10mLに]
      F --> G[LC/MS/MS ESI-positive]
  
```

分析条件

LC機種 : Waters製 Acuity H-class
カラム : Waters CORTECS C18 (1.6 µm, 2.1×100 mm)
移動相 : A 0.1% 手塚 B メタノール
0→1 min A: 70 B: 30
1→7 min A: 70 → 60 B: 30 → 40 linear gradient
7→8 min A: 60 → 0 B: 40 → 100 linear gradient
8→10 min A: 0 B: 100
10→15 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 : 3.50 kV コーンガス流量 : 50 L/hr
デトリベーションガス流量 : N2 (650 L/hr)
ソース温度 : 150°C デトリベーション温度 : 350°C
イオン化法 : ESI(+) 検定モード : SRM

物質名	モニターイオン (m/z)	イオン電圧 (V)	コリジョン電圧 (V)
N-フェニルマレイミド	173.8 > 127.9 (定量)	40	20
	173.8 > 76.8 (検限)	40	20

クロマトグラム・マススペクトル

N-フェニルマレイミドのクロマトグラム (濃度100 ng/mL)

確認イオン 76.8, 127.9, 145.9

N-フェニルマレイミド(m/z:173.8)のプロダクトイオンのマススペクトル

検量線

検量線: $y = 31.97x + 1.732$
 $R^2 = 0.9999$

標準試料濃度 (単位: mg/L)	応答値 (N-フェニルマレイミド)
2	58
5	151
10	360
20	599
50	1667
100	3192
200	6533
500	15696
1000	32088

N-フェニルマレイミドの後量線 (濃度範囲 2~1000 ng/mL)

IDL

N-フェニルマレイミドのIDL試験結果

対象物質名	N-Phenylmaleimide
試料濃度 (ng/mL)	100.0
検出濃度 (ng/mL)	10.0
注入濃度 (ng/mL)	5.0
検出率 (%)	2
検量1 (pg)	8.948
検量2 (pg)	9.248
検量3 (pg)	9.848
検量4 (pg)	9.204
検量5 (pg)	9.662
検量6 (pg)	9.376
検量7 (pg)	9.424
検量8 (pg)	9.298
検量9 (pg)	9.488
検量10 (pg)	9.362
IDL (pg)	1.168
IDL検出濃度 (µg/L)	0.058
MDL (pg)	8
CV (%)	3.2

IDL測定時のクロマトグラム (N-フェニルマレイミド: 5 ng/mL)

MDL (添加回収試験)

名古屋港海水を使用したMDL試験結果

物質名	N-Phenylmaleimide	回収率 (%)
試料濃度	100	0.10
検出濃度	160	
検出率 (%)	1.60	
注入濃度 (ng/mL)	10	
検出濃度 (ng/mL)	10.0	
検出率 (%)	1.00	
検量1 (pg)	ND	
検量2 (pg)	9.204	92
検量3 (pg)	1.514	151
検量4 (pg)	1.960	196
検量5 (pg)	0.572	57
検量6 (pg)	1.522	152
検量7 (pg)	0.824	82
検量8 (pg)	0.564	56
検量9 (pg)	0.588	58
検量10 (pg)	0.571	57
標準偏差 (pg)	0.0042	
MDL (pg)	0.134	
MQL (µg/L)	0.134	
MDL (ng/L)	11	
CV (%)	3.6	

名古屋港海水にN-フェニルマレイミド100ng添加した際のクロマトグラム

前処理方法について

＜固相カートリッジの検討＞

N-フェニルマレイミド100 ngと6 mol/L硫酸1 mLを添加した試料を100 mLをメタノール10 mL及び精製水10 mLでコンタミネーションした固相カートリッジに濃水、5 mLのメタノールで洗い、精製水で10 mLに定容してLCMS測定。

固相カートリッジ	試料回数	回収率 (%)
Oasis HLB Plus	1	88
Oasis HLB Plus	2	87
Sep-Pak PS-2 Plus	1	98
Sep-Pak PS-2 Plus	2	95
Sep-Pak C18 Plus	1	85
Sep-Pak C18 Plus	2	90

回収率が高かったSep-Pak PS-2 Plusを採用。また、理由は不明だが、Oasis HLB Plus、Sep-Pak C18 Plusを採用したときと比較して、Sep-Pak PS-2 Plusを使用したときの方が、対象物質のピーク直前の洗脱ピークが小さい傾向が観察された。

注意点

＜加水分解に関する注意点＞

- N-フェニルマレイミドは加水分解しやすい。室温(20°C)において、アルカリ性条件下では数分で、中性条件下では24時間で濃度が半減。酸性条件下ですること、加水分解は抑制され、pH2に調整した場合、24時間後で90%、48時間後で80%以上が残存。
- 試料を冷凍することにより、加水分解を大幅に遅らせることが可能。希塩酸で試料をpH2に調整し、-30°Cの冷凍庫内で保存した場合、5日後も90%以上が残存。

サンプリング後は速やかに酸添加し、出来るだけ早く冷凍庫へ！！

まとめ

- 本法により、水質試料中の0.058 µg/L程度のN-フェニルマレイミドを検出することが可能である。
- 本法によるN-フェニルマレイミドの検出下限値は0.13 µg/L、定量下限値は0.35 µg/Lであった。
- 添加回収試験の結果、河川底質、汽水域底質、海域底質ともに良好な回収率が得られた。

化学物質環境実態調査・担当者プレゼンテーション

(ジアクリル酸ヘキサメチレン (水質)) 分析法開発調査

平生進吾, 長谷川瞳
名古屋市環境科学調査センター

環境省主催 令和5年度 化学物質環境実態調査 環境科学セミナー (東京) 2024年1月

本研究では、LC-MSにより河川や海域など水質試料中においてジアクリル酸ヘキサメチレンを検出する手法を開発した。本法におけるジアクリル酸ヘキサメチレンのMDLは0.16 µg/L, MQLは0.43 µg/Lであった。ジアクリル酸ヘキサメチレンを河川水及び海水に標準添加した時の回収率はいずれも83% (CV値1.6-5.2%)であった。本法により、名古屋市の河川水及び海水を測定したところ、いずれの地点も不検出であった。

1

水質試料中のジアクリル酸ヘキサメチレンの分析

名古屋市環境科学調査センター
平生 進吾

2 物性・用途

ジアクリル酸ヘキサメチレン
Hexamethylene diacrylate

物性
分子量 226.27
CAS 13049-33-4
性状 白色
色 白色
比重 1.010 g/cm³
水溶解度 7.49 mg/L (25°C)

用途
高分子材料
アクリル樹脂のモノマー
塗料製造の第二種有機溶剤

3 背景

【急性毒】
急性毒性: コット (魚) LD50=5,000 mg/kg

【慢性毒性】
水質23.1%, 底質0.140%, 大気0.362%, 土壌76.4%

ある程度の曝露量があるため、存在状況把握する必要がある。水質中0.72 µg/L程度まで測定する必要がある。

⇒ LC/MS/MSによる分析法の検討

4 LC/MS測定条件

【LC条件】
測定装置: Waters 1260
カラム: Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 µm, 2.1 mm, 150 µm)
流速: 0.1 mL/min, 10 min, 0.2 mL/min, 10 min, 0.2 mL/min
カラム温度: 40°C
溶剤組成: 1:10 µL

【MS条件】
検出器: Micromass Quattro
イオン化方式: ESI (+)
イオン化温度: 100°C
イオン化電圧: 3.5 kV
イオン化ガス: N₂ (100 L/min)
イオン化ガス温度: 350°C
イオン化ガス圧: 0.1 MPa

5 フローチャート

```

    graph TD
      A[水質試料 1 mL] --> B[希釈水300 µLに希釈]
      B --> C[100 mg/L ドロキノン アセトニトリル溶液 30 µL]
      C --> D[固相抽出]
      D --> E[固相抽出液]
      E --> F[固相抽出液]
      F --> G[LC/MS/MS]
      G --> H[結果]
      I[標準] --> J[標準]
      J --> K[標準]
      K --> L[標準]
      L --> M[標準]
      M --> N[標準]
      N --> O[標準]
      O --> P[標準]
      O --> Q[標準]
      O --> R[標準]
      O --> S[標準]
      O --> T[標準]
      O --> U[標準]
      O --> V[標準]
      O --> W[標準]
      O --> X[標準]
      O --> Y[標準]
      O --> Z[標準]
      O --> AA[標準]
      O --> AB[標準]
      O --> AC[標準]
      O --> AD[標準]
      O --> AE[標準]
      O --> AF[標準]
      O --> AG[標準]
      O --> AH[標準]
      O --> AI[標準]
      O --> AJ[標準]
      O --> AK[標準]
      O --> AL[標準]
      O --> AM[標準]
      O --> AN[標準]
      O --> AO[標準]
      O --> AP[標準]
      O --> AQ[標準]
      O --> AR[標準]
      O --> AS[標準]
      O --> AT[標準]
      O --> AU[標準]
      O --> AV[標準]
      O --> AW[標準]
      O --> AX[標準]
      O --> AY[標準]
      O --> AZ[標準]
      O --> BA[標準]
      O --> BB[標準]
      O --> BC[標準]
      O --> BD[標準]
      O --> BE[標準]
      O --> BF[標準]
      O --> BG[標準]
      O --> BH[標準]
      O --> BI[標準]
      O --> BJ[標準]
      O --> BK[標準]
      O --> BL[標準]
      O --> BM[標準]
      O --> BN[標準]
      O --> BO[標準]
      O --> BP[標準]
      O --> BQ[標準]
      O --> BR[標準]
      O --> BS[標準]
      O --> BT[標準]
      O --> BU[標準]
      O --> BV[標準]
      O --> BW[標準]
      O --> BX[標準]
      O --> BY[標準]
      O --> BZ[標準]
      O --> CA[標準]
      O --> CB[標準]
      O --> CC[標準]
      O --> CD[標準]
      O --> CE[標準]
      O --> CF[標準]
      O --> CG[標準]
      O --> CH[標準]
      O --> CI[標準]
      O --> CJ[標準]
      O --> CK[標準]
      O --> CL[標準]
      O --> CM[標準]
      O --> CN[標準]
      O --> CO[標準]
      O --> CP[標準]
      O --> CQ[標準]
      O --> CR[標準]
      O --> CS[標準]
      O --> CT[標準]
      O --> CU[標準]
      O --> CV[標準]
      O --> CW[標準]
      O --> CX[標準]
      O --> CY[標準]
      O --> CZ[標準]
      O --> DA[標準]
      O --> DB[標準]
      O --> DC[標準]
      O --> DD[標準]
      O --> DE[標準]
      O --> DF[標準]
      O --> DG[標準]
      O --> DH[標準]
      O --> DI[標準]
      O --> DJ[標準]
      O --> DK[標準]
      O --> DL[標準]
      O --> DM[標準]
      O --> DN[標準]
      O --> DO[標準]
      O --> DP[標準]
      O --> DQ[標準]
      O --> DR[標準]
      O --> DS[標準]
      O --> DT[標準]
      O --> DU[標準]
      O --> DV[標準]
      O --> DW[標準]
      O --> DX[標準]
      O --> DY[標準]
      O --> DZ[標準]
      O --> EA[標準]
      O --> EB[標準]
      O --> EC[標準]
      O --> ED[標準]
      O --> EE[標準]
      O --> EF[標準]
      O --> EG[標準]
      O --> EH[標準]
      O --> EI[標準]
      O --> EJ[標準]
      O --> EK[標準]
      O --> EL[標準]
      O --> EM[標準]
      O --> EN[標準]
      O --> EO[標準]
      O --> EP[標準]
      O --> EQ[標準]
      O --> ER[標準]
      O --> ES[標準]
      O --> ET[標準]
      O --> EU[標準]
      O --> EV[標準]
      O --> EW[標準]
      O --> EX[標準]
      O --> EY[標準]
      O --> EZ[標準]
      O --> FA[標準]
      O --> FB[標準]
      O --> FC[標準]
      O --> FD[標準]
      O --> FE[標準]
      O --> FF[標準]
      O --> FG[標準]
      O --> FH[標準]
      O --> FI[標準]
      O --> FJ[標準]
      O --> FK[標準]
      O --> FL[標準]
      O --> FM[標準]
      O --> FN[標準]
      O --> FO[標準]
      O --> FP[標準]
      O --> FQ[標準]
      O --> FR[標準]
      O --> FS[標準]
      O --> FT[標準]
      O --> FU[標準]
      O --> FV[標準]
      O --> FW[標準]
      O --> FX[標準]
      O --> FY[標準]
      O --> FZ[標準]
      O --> GA[標準]
      O --> GB[標準]
      O --> GC[標準]
      O --> GD[標準]
      O --> GE[標準]
      O --> GF[標準]
      O --> GG[標準]
      O --> GH[標準]
      O --> GI[標準]
      O --> GJ[標準]
      O --> GK[標準]
      O --> GL[標準]
      O --> GM[標準]
      O --> GN[標準]
      O --> GO[標準]
      O --> GP[標準]
      O --> GQ[標準]
      O --> GR[標準]
      O --> GS[標準]
      O --> GT[標準]
      O --> GU[標準]
      O --> GV[標準]
      O --> GW[標準]
      O --> GX[標準]
      O --> GY[標準]
      O --> GZ[標準]
      O --> HA[標準]
      O --> HB[標準]
      O --> HC[標準]
      O --> HD[標準]
      O --> HE[標準]
      O --> HF[標準]
      O --> HG[標準]
      O --> HH[標準]
      O --> HI[標準]
      O --> HJ[標準]
      O --> HK[標準]
      O --> HL[標準]
      O --> HM[標準]
      O --> HN[標準]
      O --> HO[標準]
      O --> HP[標準]
      O --> HQ[標準]
      O --> HR[標準]
      O --> HS[標準]
      O --> HT[標準]
      O --> HU[標準]
      O --> HV[標準]
      O --> HW[標準]
      O --> HX[標準]
      O --> HY[標準]
      O --> HZ[標準]
      O --> IA[標準]
      O --> IB[標準]
      O --> IC[標準]
      O --> ID[標準]
      O --> IE[標準]
      O --> IF[標準]
      O --> IG[標準]
      O --> IH[標準]
      O --> II[標準]
      O --> IJ[標準]
      O --> IK[標準]
      O --> IL[標準]
      O --> IM[標準]
      O --> IN[標準]
      O --> IO[標準]
      O --> IP[標準]
      O --> IQ[標準]
      O --> IR[標準]
      O --> IS[標準]
      O --> IT[標準]
      O --> IU[標準]
      O --> IV[標準]
      O --> IW[標準]
      O --> IX[標準]
      O --> IY[標準]
      O --> IZ[標準]
      O --> JA[標準]
      O --> JB[標準]
      O --> JC[標準]
      O --> JD[標準]
      O --> JE[標準]
      O --> JF[標準]
      O --> JG[標準]
      O --> JH[標準]
      O --> JI[標準]
      O --> JJ[標準]
      O --> JK[標準]
      O --> JL[標準]
      O --> JM[標準]
      O --> JN[標準]
      O --> JO[標準]
      O --> JP[標準]
      O --> JQ[標準]
      O --> JR[標準]
      O --> JS[標準]
      O --> JT[標準]
      O --> JU[標準]
      O --> JV[標準]
      O --> JW[標準]
      O --> JX[標準]
      O --> JY[標準]
      O --> JZ[標準]
      O --> KA[標準]
      O --> KB[標準]
      O --> KC[標準]
      O --> KD[標準]
      O --> KE[標準]
      O --> KF[標準]
      O --> KG[標準]
      O --> KH[標準]
      O --> KI[標準]
      O --> KJ[標準]
      O --> KK[標準]
      O --> KL[標準]
      O --> KM[標準]
      O --> KN[標準]
      O --> KO[標準]
      O --> KP[標準]
      O --> KQ[標準]
      O --> KR[標準]
      O --> KS[標準]
      O --> KT[標準]
      O --> KU[標準]
      O --> KV[標準]
      O --> KW[標準]
      O --> KX[標準]
      O --> KY[標準]
      O --> KZ[標準]
      O --> LA[標準]
      O --> LB[標準]
      O --> LC[標準]
      O --> LD[標準]
      O --> LE[標準]
      O --> LF[標準]
      O --> LG[標準]
      O --> LH[標準]
      O --> LI[標準]
      O --> LJ[標準]
      O --> LK[標準]
      O --> LL[標準]
      O --> LM[標準]
      O --> LN[標準]
      O --> LO[標準]
      O --> LP[標準]
      O --> LQ[標準]
      O --> LR[標準]
      O --> LS[標準]
      O --> LT[標準]
      O --> LU[標準]
      O --> LV[標準]
      O --> LW[標準]
      O --> LX[標準]
      O --> LY[標準]
      O --> LZ[標準]
      O --> MA[標準]
      O --> MB[標準]
      O --> MC[標準]
      O --> MD[標準]
      O --> ME[標準]
      O --> MF[標準]
      O --> MG[標準]
      O --> MH[標準]
      O --> MI[標準]
      O --> MJ[標準]
      O --> MK[標準]
      O --> ML[標準]
      O --> MM[標準]
      O --> MN[標準]
      O --> MO[標準]
      O --> MP[標準]
      O --> MQ[標準]
      O --> MR[標準]
      O --> MS[標準]
      O --> MT[標準]
      O --> MU[標準]
      O --> MV[標準]
      O --> MW[標準]
      O --> MX[標準]
      O --> MY[標準]
      O --> MZ[標準]
      O --> NA[標準]
      O --> NB[標準]
      O --> NC[標準]
      O --> ND[標準]
      O --> NE[標準]
      O --> NF[標準]
      O --> NG[標準]
      O --> NH[標準]
      O --> NI[標準]
      O --> NJ[標準]
      O --> NK[標準]
      O --> NL[標準]
      O --> NM[標準]
      O --> NN[標準]
      O --> NO[標準]
      O --> NP[標準]
      O --> NQ[標準]
      O --> NR[標準]
      O --> NS[標準]
      O --> NT[標準]
      O --> NU[標準]
      O --> NV[標準]
      O --> NW[標準]
      O --> NX[標準]
      O --> NY[標準]
      O --> NZ[標準]
      O --> OA[標準]
      O --> OB[標準]
      O --> OC[標準]
      O --> OD[標準]
      O --> OE[標準]
      O --> OF[標準]
      O --> OG[標準]
      O --> OH[標準]
      O --> OI[標準]
      O --> OJ[標準]
      O --> OK[標準]
      O --> OL[標準]
      O --> OM[標準]
      O --> ON[標準]
      O --> OO[標準]
      O --> OP[標準]
      O --> OQ[標準]
      O --> OR[標準]
      O --> OS[標準]
      O --> OT[標準]
      O --> OU[標準]
      O --> OV[標準]
      O --> OW[標準]
      O --> OX[標準]
      O --> OY[標準]
      O --> OZ[標準]
      O --> PA[標準]
      O --> PB[標準]
      O --> PC[標準]
      O --> PD[標準]
      O --> PE[標準]
      O --> PF[標準]
      O --> PG[標準]
      O --> PH[標準]
      O --> PI[標準]
      O --> PJ[標準]
      O --> PK[標準]
      O --> PL[標準]
      O --> PM[標準]
      O --> PN[標準]
      O --> PO[標準]
      O --> PP[標準]
      O --> PQ[標準]
      O --> PR[標準]
      O --> PS[標準]
      O --> PT[標準]
      O --> PU[標準]
      O --> PV[標準]
      O --> PW[標準]
      O --> PX[標準]
      O --> PY[標準]
      O --> PZ[標準]
      O --> QA[標準]
      O --> QB[標準]
      O --> QC[標準]
      O --> QD[標準]
      O --> QE[標準]
      O --> QF[標準]
      O --> QG[標準]
      O --> QH[標準]
      O --> QI[標準]
      O --> QJ[標準]
      O --> QK[標準]
      O --> QL[標準]
      O --> QM[標準]
      O --> QN[標準]
      O --> QO[標準]
      O --> QP[標準]
      O --> QQ[標準]
      O --> QR[標準]
      O --> QS[標準]
      O --> QT[標準]
      O --> QU[標準]
      O --> QV[標準]
      O --> QW[標準]
      O --> QX[標準]
      O --> QY[標準]
      O --> QZ[標準]
      O --> RA[標準]
      O --> RB[標準]
      O --> RC[標準]
      O --> RD[標準]
      O --> RE[標準]
      O --> RF[標準]
      O --> RG[標準]
      O --> RH[標準]
      O --> RI[標準]
      O --> RJ[標準]
      O --> RK[標準]
      O --> RL[標準]
      O --> RM[標準]
      O --> RN[標準]
      O --> RO[標準]
      O --> RP[標準]
      O --> RQ[標準]
      O --> RR[標準]
      O --> RS[標準]
      O --> RT[標準]
      O --> RU[標準]
      O --> RV[標準]
      O --> RW[標準]
      O --> RX[標準]
      O --> RY[標準]
      O --> RZ[標準]
      O --> SA[標準]
      O --> SB[標準]
      O --> SC[標準]
      O --> SD[標準]
      O --> SE[標準]
      O --> SF[標準]
      O --> SG[標準]
      O --> SH[標準]
      O --> SI[標準]
      O --> SJ[標準]
      O --> SK[標準]
      O --> SL[標準]
      O --> SM[標準]
      O --> SN[標準]
      O --> SO[標準]
      O --> SP[標準]
      O --> SQ[標準]
      O --> SR[標準]
      O --> SS[標準]
      O --> ST[標準]
      O --> SU[標準]
      O --> SV[標準]
      O --> SW[標準]
      O --> SX[標準]
      O --> SY[標準]
      O --> SZ[標準]
      O --> TA[標準]
      O --> TB[標準]
      O --> TC[標準]
      O --> TD[標準]
      O --> TE[標準]
      O --> TF[標準]
      O --> TG[標準]
      O --> TH[標準]
      O --> TI[標準]
      O --> TJ[標準]
      O --> TK[標準]
      O --> TL[標準]
      O --> TM[標準]
      O --> TN[標準]
      O --> TO[標準]
      O --> TP[標準]
      O --> TQ[標準]
      O --> TR[標準]
      O --> TS[標準]
      O --> TT[標準]
      O --> TU[標準]
      O --> TV[標準]
      O --> TW[標準]
      O --> TX[標準]
      O --> TY[標準]
      O --> TZ[標準]
      O --> UA[標準]
      O --> UB[標準]
      O --> UC[標準]
      O --> UD[標準]
      O --> UE[標準]
      O --> UF[標準]
      O --> UG[標準]
      O --> UH[標準]
      O --> UI[標準]
      O --> UJ[標準]
      O --> UK[標準]
      O --> UL[標準]
      O --> UM[標準]
      O --> UN[標準]
      O --> UO[標準]
      O --> UP[標準]
      O --> UQ[標準]
      O --> UR[標準]
      O --> US[標準]
      O --> UT[標準]
      O --> UU[標準]
      O --> UV[標準]
      O --> UW[標準]
      O --> UX[標準]
      O --> UY[標準]
      O --> UZ[標準]
      O --> VA[標準]
      O --> VB[標準]
      O --> VC[標準]
      O --> VD[標準]
      O --> VE[標準]
      O --> VF[標準]
      O --> VG[標準]
      O --> VH[標準]
      O --> VI[標準]
      O --> VJ[標準]
      O --> VK[標準]
      O --> VL[標準]
      O --> VM[標準]
      O --> VN[標準]
      O --> VO[標準]
      O --> VP[標準]
      O --> VQ[標準]
      O --> VR[標準]
      O --> VS[標準]
      O --> VT[標準]
      O --> VU[標準]
      O --> VV[標準]
      O --> VW[標準]
      O --> VX[標準]
      O --> VY[標準]
      O --> VZ[標準]
      O --> WA[標準]
      O --> WB[標準]
      O --> WC[標準]
      O --> WD[標準]
      O --> WE[標準]
      O --> WF[標準]
      O --> WG[標準]
      O --> WH[標準]
      O --> WI[標準]
      O --> WJ[標準]
      O --> WK[標準]
      O --> WL[標準]
      O --> WM[標準]
      O --> WN[標準]
      O --> WO[標準]
      O --> WP[標準]
      O --> WQ[標準]
      O --> WR[標準]
      O --> WS[標準]
      O --> WT[標準]
      O --> WU[標準]
      O --> WV[標準]
      O --> WW[標準]
      O --> WX[標準]
      O --> WY[標準]
      O --> WZ[標準]
      O --> XA[標準]
      O --> XB[標準]
      O --> XC[標準]
      O --> XD[標準]
      O --> XE[標準]
      O --> XF[標準]
      O --> XG[標準]
      O --> XH[標準]
      O --> XI[標準]
      O --> XJ[標準]
      O --> XK[標準]
      O --> XL[標準]
      O --> XM[標準]
      O --> XN[標準]
      O --> XO[標準]
      O --> XP[標準]
      O --> XQ[標準]
      O --> XR[標準]
      O --> XS[標準]
      O --> XT[標準]
      O --> XU[標準]
      O --> XV[標準]
      O --> XW[標準]
      O --> XX[標準]
      O --> XY[標準]
      O --> XZ[標準]
      O --> YA[標準]
      O --> YB[標準]
      O --> YC[標準]
      O --> YD[標準]
      O --> YE[標準]
      O --> YF[標準]
      O --> YG[標準]
      O --> YH[標準]
      O --> YI[標準]
      O --> YJ[標準]
      O --> YK[標準]
      O --> YL[標準]
      O --> YM[標準]
      O --> YN[標準]
      O --> YO[標準]
      O --> YP[標準]
      O --> YQ[標準]
      O --> YR[標準]
      O --> YS[標準]
      O --> YT[標準]
      O --> YU[標準]
      O --> YV[標準]
      O --> YW[標準]
      O --> YX[標準]
      O --> YY[標準]
      O --> YZ[標準]
      O --> ZA[標準]
      O --> ZB[標準]
      O --> ZC[標準]
      O --> ZD[標準]
      O --> ZE[標準]
      O --> ZF[標準]
      O --> ZG[標準]
      O --> ZH[標準]
      O --> ZI[標準]
      O --> ZJ[標準]
      O --> ZK[標準]
      O --> ZL[標準]
      O --> ZM[標準]
      O --> ZN[標準]
      O --> ZO[標準]
      O --> ZP[標準]
      O --> ZQ[標準]
      O --> ZR[標準]
      O --> ZS[標準]
      O --> ZT[標準]
      O --> ZU[標準]
      O --> ZV[標準]
      O --> ZW[標準]
      O --> ZX[標準]
      O --> ZY[標準]
      O --> ZZ[標準]
    
```

6 マスペクトル・プロダクトイオン

マスペクトル [M-H]⁺

m/z 227をブリークサーイオンとするプロダクトイオン

7 ブランク (アセトニトリル注入)

アイソクラティック測定 (水:アセトニトリル=30:70)

グラジエント測定 (水:アセトニトリル=30:70→0:100→30:70)

ジアクリル酸ヘキサメチレン

8 検量線

検量線 (R²=0.999)

検量線 (R²=0.999)

検量線 (R²=0.999)

9 イオン化抑制

試料	結果	試料量 (mL)	添加回収率 (%)
超純水	①	100	92.2
	②	100	42.3
堀川港敷橋 (河川水)	③	50	45.5
	④	20	54.4
	⑤	10	63.0
	⑥	1	79.2

①と②の比較: 回収率に大きな差
②～⑥の比較: 試料量の減少と共に回収率が増加
→環境水中の夾雑物によるイオン化抑制

10 標準添加試料のクロマトグラム

標準添加した標準試料 (標準1倍)

ジアクリル酸ヘキサメチレン

m/z 227 → 83 (定量)

m/z 227 → 55 (検出)

m/z 227 → 73 (検出)

11 MDL & 添加回収試験

物質名	試料	試料量 (mL)	検出濃度 (µg/L)	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)
ジアクリル酸ヘキサメチレン	河川水	1.0	10	0.16	0.43

物質名	試料	回収率 (%)	検出濃度 (µg/L)	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)
超純水	1.0	0	10	2	<0.16
超純水	1.0	1.0	10	9	0.430
超純水	1.0	0	10	3	<0.16
超純水	1.0	2.0	10	2	0.16

12 環境測定結果

いずれの地点においても不検出 (<0.16 µg/L)

大森川 (大森川)

堀川港敷橋 (堀川港敷橋)

堀川港敷橋 (堀川港敷橋)

堀川港敷橋 (堀川港敷橋)

(令和5年度化学物質環境実態調査 環境科学セミナー講演要旨集より転載)

ポーラスアスファルト舗装の 道路交通騒音低減効果の変化およびその要因について

～名古屋市内的での調査事例～

宗宮伸弥, 樋田昌良
名古屋市環境科学調査センター

令和5年度土木学会中部支部研究発表会 (愛知県名古屋市) 2024年3月

ポーラスアスファルト舗装は騒音低減効果を持つ低騒音舗装の1つであり、一般的に幹線道路などに施工されている。ポーラスアスファルト舗装の騒音低減効果の持続年数は5年から10年とされているが、名古屋市では打ち替えられてから10年から20年経過しているポーラスアスファルト舗装の施工地点が存在し、その地点は騒音低減効果が低下していると考えられる。自動車の通常走行時の騒音発生の主要因であるタイヤ/路面騒音には、舗装内部の通気性、路面の硬さ、路面の粗さの3つの舗装状態が関係することが報告されている。しかし、ポーラスアスファルト舗装において3つの舗装状態が道路交通騒音に与える影響を研究した例は多くない。そこで、打ち替え直前のポーラスアスファルト舗装を騒音低減効果が失われた最終的な状態とし、打ち替え前後で周波数別の道路交通騒音測定を行う事で、騒音が変化する周波数範囲を明らかにし、タイヤ路面騒音に影響を与える舗装内部の通気性、路面の硬さ、路面の粗さの3つの舗装状態の中で、道路交通騒音低減効果に影響を及ぼす舗装状態の変化の推定を行った。調査は2021年から2023年まで市内の県道、市道の沿道5地点で実施し、評価指標は1時間の等価騒音レベルとした。その結果、ポーラスアスファルト舗装の打ち替え前後で500Hzから1,000Hzの高い周波帯で低下する傾向にあることが分かった。この結果を舗装内部の通気性、路面の硬さ、路面の粗さの3つの舗装状態がタイヤ/路面騒音に影響を及ぼす周波数帯と比較すると、ポーラスアスファルト舗装の舗装内部の通気性または路面の硬さが道路交通騒音の変化に影響を与えると推定された。今後は舗装内部の通気性または路面の硬さが道路交通騒音に与える影響度の推定、現場のポーラスアスファルト舗装の舗装内部の通気性と路面の硬さの変化に対する材料分析を実施する予定である。

(令和5年度土木学会中部支部研究発表会講演概要集 VII-06 より転載)

海棲生物を用いた生物応答試験による名古屋市内河川の影響評価

長谷川絵理, 山守英朋, 長谷川瞳
名古屋市環境科学調査センター

第58回日本水環境学会年会 (福岡県福岡市) 2024年3月

平成25年3月に環境省において提案された「生物応答を用いた排水(環境水)試験方法(検討案)¹⁾」は、淡水棲の水生生物を用いた試験法である。以前、この手法を用いて、環境基準点を含む名古屋市内河川の生物応答試験を行ったところ、塩分により化学物質の影響を正確に評価することが困難であった²⁾。

そこで、今回、汽水域が多く存在する名古屋市内の河川の評価を可能にするため、海棲生物による名古屋市内河川7地点の生物応答試験を試みた。

調査地点は市内の環境基準点を含む7地点であり、春夏秋冬に採水し試験を行った。なお、7地点のうち地点1~3は淡水、4~7は汽水であった。

試験生物は国立環境研究所から分譲されたものを馴化継代し使用した。海棲藻類は市内で採取し単離培養した種を使用した。電気伝導度が約1000mS/m以下の地点では淡水棲生物を、1000mS/m以上の地点では海棲生物を用いて試験を行った。

試験方法は淡水では「生物応答を用いた排水(環境水)試験法(検討案)¹⁾」、汽水では「海産・汽水生物を用いた慢性毒性短期試験法(検討案)³⁾」に準ずる方法で行った。

春と夏の調査では、淡水域の一部地点において藻類の生長に影響が認められた。地点1と2では魚類への影響が認められたが、化学分析の結果では影響物質が検出されず、カビの発生により受精卵が死亡したものと考えられた。秋の調査では、地点2において魚類・藻類への影響が認められたが、今回も化学分析の結果では影響物質は検出されなかった。魚類試験では25%濃度区でカビの発生が認められたため、ろ過滅菌により河川水を処理して再試験を行ったところ、受精卵の死亡数は顕著に減少し無影響濃度は100%となった。

淡水と汽水で結果を比較すると、海棲生物を使用した試験では目立った生物影響は認められなかった。

参考文献

- 1) 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会「生物応答を用いた排水試験法」
- 2) 長谷川ら, 第49回日本水環境学会年会(徳島)要旨集, p581(2016)
- 3) 国立環境研究所他:海産・汽水生物を用いた慢性毒性短期試験法(検討案)(2021)

タイプ産地より得た株に基づく

浮遊藍藻 *Raphidiopsis curvispora* の分類

福岡将之¹⁾, 大畑史江¹⁾, 岡村祐里子¹⁾, 新山優子²⁾

¹⁾ 名古屋市環境科学調査センター, ²⁾ 国立科学博物館植物研究部

日本藻類学会第48回大会 (兵庫県神戸市) 2024年3月

名古屋市牧野池より記載された *Raphidiopsis curvispora* (Watanabe 1995: as: *Cylindrospermopsis curvispora*) は, タイプ標本の遺伝情報が得られておらず, その系統位置は未だ明らかでない. また, Aguilera et al. (2018) は本種を独立の種としたが, Komárek (2012) は本種を *R. gangetica* (Nair 1967: as: *Anabaenopsis gangetica*) のシノニムとしており, 分類学的取扱いは混乱している. 今回, 牧野池から本種と思われる株を得たため, 形態観察・遺伝子解析による分類学的検討を試みた. 本株の形態は, 原記載 (Watanabe 1995) 及び *R. gangetica* と一致したが, Nair (1967) は記載時にタイプを指定していない. したがって, *R. curvispora* の学名の使用が妥当と考える. 16S rRNA 遺伝子と 16S-23S rRNA ITS 領域の結合配列に基づく系統解析では, 韓国産の本種とクレードを形成した. 両領域の遺伝的差異では本属内の各種を区別できなかったが, ITS 領域の二次構造は本種固有の特徴が確認された. (藻類第72巻第1号 p. 66 より転載)

<p>Two-year continuous observation of gaseous ammonia at Nagasaki in western Japan: Impacts of long-range transport, local sources, and volcanic activities Tomoki Nakayama¹⁾, Ryo Harada¹⁾, Takuma Maeda^{1),2)}, Fumikazu Ikemori³⁾ 1) Nagasaki University, 2) Nagasaki Prefectural Institute of Environment and Public Health, 3) Nagoya City Institute for Environmental Sciences 日本地球惑星科学連合 2022 年大会 (千葉県千葉市) 2023.5</p>
<p>大気中マイクロプラスチックの起源・動態・健康影響(6) 小野塚洋介¹⁾, 大河内博¹⁾, 谷悠人¹⁾, 速水洋¹⁾, 竹内政樹²⁾, 反町篤行³⁾, 藤井佑介⁴⁾, 竹中規訓⁴⁾, 山口高志⁵⁾, 池盛文数⁶⁾, 勝見尚也⁷⁾, 梶野瑞王⁸⁾, 足立光司⁸⁾, 石原康宏⁹⁾, 岩本洋子⁹⁾, 新居田恭弘¹⁰⁾, 櫻井昌文¹¹⁾, 齊藤純一¹²⁾, 小林絃子¹²⁾ 1) 早稲田大学, 2) 徳島大学, 3) 東洋大学, 4) 大阪公立大学, 5) 北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所, 6) 名古屋市環境科学調査センター, 7) 石川県立大学, 8) 気象研究所, 9) 広島大学, 10) PerkinElmer Japan, 11) LECO ジャパン合同会社, 12) 早稲田大学環境保全センター 第 31 回環境化学討論会 (第 2 回環境化学物質 3 学会合同大会) (徳島県徳島市) 2023.5</p>
<p>Occurrence, behavior, fate, and health impact of airborne microplastics (7) Zetao Xiong¹⁾, Hiroshi OKOCHI¹⁾, Heri ZHAO¹⁾, Yuto TANI¹⁾, Hiroshi HAYAMI¹⁾, Atsuyuki SORIMACHI²⁾, Masaki TAKEUCHI³⁾, Norimichi TAKENAKA⁴⁾, Takashi YAMAGUCHI⁵⁾, Fumikazu IKEMORI⁶⁾, Naoya KATSUMI⁷⁾, Yasuhiro ISHIHARA⁸⁾, Yoko IWAMOTO⁸⁾, Yasuhiro NIIDA⁹⁾ 1) Waseda University, 2) Toyo University, 3) Tokushima University, 4) Osaka Metropolitan University, 5) Hokkaido Research Organization, Research Institute of Energy, Environment and Geology, 6) Nagoya City Institute for Environmental Sciences, 7) Ishikawa Prefectural University, 8) Hiroshima University, 9) PerkinElmer Japan 第 31 回環境化学討論会 (第 2 回環境化学物質 3 学会合同大会) (徳島県徳島市) 2023.5</p>
<p>大気中マイクロプラスチックの起源・動態・健康影響(8) 小松萌音¹⁾, 大河内博¹⁾, 谷悠人¹⁾, 小野塚洋介¹⁾, 速水洋¹⁾, 竹内政樹²⁾, 樫本真央²⁾, 反町篤行³⁾, 藤井佑介⁴⁾, 竹中規訓⁴⁾, 山口高志⁵⁾, 池盛文数⁶⁾, 勝見尚也⁷⁾, 松木篤⁸⁾, 梶野瑞王⁹⁾, 足立光司⁹⁾, 石原康宏¹⁰⁾, 岩本洋子¹⁰⁾, 新居田恭弘¹¹⁾ 1) 早稲田大学, 2) 徳島大学, 3) 東洋大学, 4) 大阪公立大学, 5) 北海道立総合研究機構 エネルギー</p>

<p>一・環境・地質研究所, ⁶⁾ 名古屋市環境科学調査センター, ⁷⁾ 石川県立大学, ⁸⁾ 金沢大, ⁹⁾ 気象研究所, ¹⁰⁾ 広島大学, ¹¹⁾ PerkinElmer Japan 第 31 回環境化学討論会 (第 2 回環境化学物質 3 学会合同大会) (徳島県徳島市) 2023.5</p>
<p>A worldwide carbonaceous aerosol phenomenology Jean-Philippe Putaud¹⁾, Olga L. Mayol-Bracero²⁾, Paolo Laj³⁾, Tarun Gupta⁴⁾, Min Hu⁵⁾, Sang-Woo Kim⁶⁾, Patricia K. Quinn⁷⁾, Abhijit Chatterjee⁸⁾, Umesh Chandra Dumka⁹⁾, Ikemori Fumikazu¹⁰⁾, Corinne Galy-Lacaux¹¹⁾, Jeongeun Kim¹²⁾, Junwen Liu¹³⁾, Atsushi Matsuki¹⁴⁾, Worradorn Phairuang¹⁴⁾, Omar Ramirez Hernandez¹⁵⁾, Khaiwal Ravindra¹⁶⁾, Binoy K Saikia¹⁷⁾, Atul Kumar Srivastava¹⁸⁾, Jinyuan Xin¹⁹⁾, Pieter Van Zyl²⁰⁾ 1) European Commission, Joint Research Centre, 2) Brookhaven National Laboratory, 3) Univ. Grenoble-Alpes, 4) Indian Institute of Technology, 5) Peking University, 6) Seoul National University, 7) NOAA Pacific Marine Environmental Laboratory, 8) Bose Institute, 9) Aryabhata Research Institute of Observational Sciences, 10) Nagoya City Institute for Environmental Sciences, 11) Université de Toulouse, 12) National Institute of Meteorological Sciences, 13) Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 14) Kanazawa University, 15) Universidad Militar Nueva Granada, 16) Post Graduate Institute of Medical Education & Research, 17) Academy of Scientific & Innovative Research, 18) Indian Institute of Tropical Meteorology, 19) Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, 20) School of Physical and Chemical Sciences International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (California, USA) 2023.7</p>
<p>Evaluation of photo secondary formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient particles Naoto Yamada¹⁾, Fumikazu Ikemori²⁾, Takeshi Ohura¹⁾ 1) Meijo University, 2) Nagoya City Institute for Environmental Sciences DIOXIN2023 (Maastricht, Netherlands) 2023.9</p>
<p>有機トレーサーを用いた福井市の PM2.5 におけるバイオマス燃焼源の考察 川村恭平¹⁾, 岩井直樹¹⁾, 池盛文数²⁾, 畑光彦³⁾ 1) 福井県衛生環境研究センター, 2) 名古屋市環境科学調査センター, 3) 金沢大学 第 64 回大気環境学会年会 (茨城県つくば市) 2023.9</p>
<p>奈良県における PM2.5 中の有機マーカー及び VOC の昼夜別観測 村上友規¹⁾, 上林政貴¹⁾, 久保友佳子¹⁾, 高林愛²⁾, 平松まみ³⁾, 西村理恵³⁾, 上田真久⁴⁾, 池盛文数⁴⁾, 茶谷聡⁵⁾, 菅田誠治⁵⁾ 1) 奈良県景観・環境総合センター, 2) 奈良県水道</p>

局,³⁾大阪府立環境農林水産総合研究所,⁴⁾名古屋市環境科学調査センター,⁵⁾国立環境研究所
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

大気中マイクロプラスチックの起源・動態・健康影響(9):太平洋側都市大気と日本海側遠隔大気に及ぼす海洋マイクロプラスチックの影響
谷悠人¹⁾,大河内博¹⁾,吉田昇永¹⁾,速水洋¹⁾,竹内政樹²⁾,榎本真央²⁾,反町篤行³⁾,藤井佑介⁴⁾,竹中規訓⁴⁾,北野洸太郎⁴⁾,山口高志⁵⁾,池盛文数⁶⁾,勝見尚也⁷⁾,松木篤⁸⁾,梶野瑞王⁹⁾,足立光司⁹⁾,石原康宏¹⁰⁾,岩本洋子¹⁰⁾,新居田恭弘¹¹⁾
¹⁾早稲田大学,²⁾徳島大学,³⁾東洋大学,⁴⁾大阪公立大学,⁵⁾北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所,⁶⁾名古屋市環境科学調査センター,⁷⁾石川県立大学,⁸⁾金沢大学,⁹⁾気象研究所,¹⁰⁾広島大学,¹¹⁾PerkinElmer Japan
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

大気中マイクロプラスチックの起源・動態・健康影響(10):首都圏および熱帯都市大気の特徴
小野塚洋介¹⁾,大河内博¹⁾,谷悠人¹⁾,速水洋¹⁾,竹内政樹²⁾,反町篤行³⁾,藤井佑介⁴⁾,竹中規訓⁴⁾,山口高志⁵⁾,池盛文数⁶⁾,勝見尚也⁷⁾,梶野瑞王⁸⁾,足立光司⁸⁾,石原康宏⁹⁾,岩本洋子⁹⁾,新居田恭弘¹⁰⁾,櫻井昌文¹¹⁾,齊藤純一¹²⁾,小林紘子¹²⁾,Lay Pot^{y13)},Phorsda, Hanpo¹³⁾,石塚充雅¹⁴⁾,中川武¹⁾,松井敏也¹⁵⁾
¹⁾早稲田大学,²⁾徳島大学,³⁾東洋大学,⁴⁾大阪公立大学,⁵⁾北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所,⁶⁾名古屋市環境科学調査センター,⁷⁾石川県立大学,⁸⁾気象研究所,⁹⁾広島大学,¹⁰⁾PerkinElmer Japan,¹¹⁾LECO ジャパン 合同会社,¹²⁾早稲田大学環境保全センター,¹³⁾アプサラ機構,¹⁴⁾日本国政府アンコール遺跡救済チーム,¹⁵⁾筑波大学
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

AMΦ プロジェクト:プラスチック大気汚染はどこまで解明されたのか?
大河内博¹⁾,谷悠人¹⁾,小野塚洋介¹⁾,王一澤¹⁾,速水洋¹⁾,竹内政樹²⁾,反町篤行³⁾,藤井佑介⁴⁾,竹中規訓⁴⁾,宮崎あかね⁵⁾,須永奈都⁵⁾,羽山伸一⁶⁾,徳長ゆり香⁶⁾,山口高志⁷⁾,勝見尚也⁸⁾,松木篤⁹⁾,池盛文数¹⁰⁾,梶野瑞王¹¹⁾,足立光司¹¹⁾,石原康宏¹²⁾,岩本洋子¹²⁾,新居田恭弘¹³⁾
¹⁾早稲田大学,²⁾徳島大学,³⁾東洋大学,⁴⁾大阪公立大学,⁵⁾日本女子大学,⁶⁾日本獣医生命科学大学,⁷⁾北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所,⁸⁾石川県立大学,⁹⁾金沢大学,¹⁰⁾名古屋市環境科学調査センター,¹¹⁾気象

研究所,¹²⁾広島大学,¹³⁾PerkinElmer Japan
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

大気質モデルを用いた国外バイオマス燃焼由来PM2.5の越境輸送解析-2018年4月北海道
浦西克維¹⁾,池盛文数²⁾,嶋寺光³⁾,高見京平⁴⁾,野上敦嗣¹⁾,菅田誠治⁵⁾
¹⁾北九州市立大学,²⁾名古屋市環境科学調査センター,³⁾大阪大学,⁴⁾株式会社 KANSO テクノス,⁵⁾国立環境研究所
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

都市域におけるガス状硝酸濃度の鉛直分布
山神勇理¹⁾,山神真紀子²⁾,長田和雄¹⁾
¹⁾名古屋大学環境学研究科,²⁾名古屋市環境科学調査センター
第64回大気環境学会年会 (茨城県つくば市)
2023.9

2019~2020年の名古屋の都市大気エアロゾルの¹⁴C濃度、^{δ13}C及び微量元素濃度の変動
片岡賢太郎¹⁾,南雅代²⁾,池盛文数^{2),3)},浅原良浩¹⁾,
¹⁾名大院環境,²⁾名大ISEE,³⁾名古屋市環境科学調査センター
日本地球化学会第70回年会 (東京都港区)
2023.9