

課題名 5-1306 日本海及び周辺域の大気・海洋における有機汚染物質の潜在的脅威に関する研究

課題代表者名 早川 和一（金沢大学医薬保健研究域薬学系 教授）

研究実施期間 平成25～27年度

累計予算額 120,329千円（うち平成27年度：40,109千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 有害化学物質、大気汚染防止・浄化、海洋保全、環境分析

研究体制

- (1) 大気・海洋環境中のPAHs及び放射性核種の起源と動態の把握に関する研究（金沢大学）
- (2) 大気・海洋環境中のPOPs条約指定物質の起源と動態の把握に関する研究（国立研究開発法人国立環境研究所）
- (3) 大気・海洋環境中のPAHs類二次生成と毒性化の解明に関する研究（京都大学）
- (4) 日本海及び周辺域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋負荷の解析に関する研究（一般財団法人日本環境衛生センター）

研究協力機関

気象庁気象研究所、東京理科大学、産業医科大学、麻布大学、北海道大学、島根大学、石川県水産総合センター、石川県保健環境センター、島根県水産技術センター、地方独立行政法人北海道立総合研究機構、公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター、独立行政法人水産総合研究センター日本海区水産研究所、ロシア科学アカデミー極東支部、復旦大学、河南科技学院、中国科学院大気物理研究所、中国科学院生態環境研究センター、中国環境科学研究院、瀋陽市疾病予防控制中心、釜山大学校、韓国海洋科学技術研究院

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

日本、中国、韓国、ロシアの4カ国は世界で最も著しく変貌している。この目覚ましい産業経済発展に伴い、有害化学物質や黄砂などが大量に発生し、中国北京のPM_{2.5}問題の様に各地で都市大気の汚染が報告され、日本への長距離輸送の影響のみならず、海洋への移入量も増しており、また、燃料輸送量の増加に伴ってタンカー事故も増し、日本海の汚染の進行が懸念されている。

人為活動で発生する汚染物質のひとつに、化石燃料やバイオマスの燃焼に伴って発生するとともに原油や重油にも含まれ、発がん性や内分泌かく乱作用などの毒性を有する多環芳香族炭化水素（PAH）或いはニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）がある。しかし日本海及び周辺域の大気・海洋におけるこれらの化学物質の汚染実態のついては殆ど明らかになっておらず、ヒトの健康や魚などの生態系に及ぼす影響の観点から、これらの潜在的脅威に関する研究を早急に進める必要がある。研究代表者らは15年余り前から4カ国の研究者と国際モニタリングネットワークを構築し、有害汚染物質の一つとしてPAHやニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）（以下、両者を合わせた場合はPAH類（PAHs）と呼ぶ）について変化を追跡し、本事業に密接に関連する前回環境省環境研究総合推進費事業「B-0905 日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握に関する研究、平成21～23年度」では、PAH類及び難分解性有機汚染物質類（以下POPsと略す）を対象として、世界で初めて日本海域の大気・海洋汚染の現状を把握した。

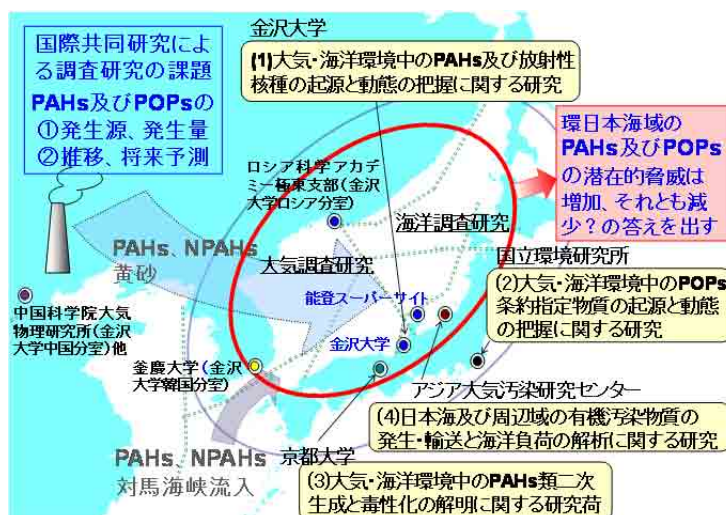


図1 極東アジアの越境汚染と課題

本事業はその成果に基づいて、これら化学物質の発生源と輸送ルートを明らかにするために、調査地点や比較対象物質を追加して分布・推移と発生源を詳細に解析し、調査期間を拡大して将来予測を試みた。

2. 研究開発目的

本研究班は、従来からこの地域の環境を汚染する化学物質として、PAHsとPOPs条約指定物質（以下POPsと略す）を対象に日本国内は平成11年から、中国、韓国、ロシアでは平成13年から調査研究を継続している。この間、H21年度より環境省環境研究総合推進費（B-0905：日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握、RF-0905：黄砂粒子上で二次生成する多環芳香族炭化水素誘導体による越境大気汚染と健康影響）を受けて研究成果を得たが、まだ調査域と調査期間は限られ、将来予測に重要な汚染レベルの推移や二次反応を含む大気・水環境中の動態が明らかにできなかったとは言えない。とりわけ有機物の燃焼で生成するPAHsは2013年1月に中国の北京などで問題になったPM_{2.5}に多く含まれており、その挙動と毒性の解明は冬の北西風の風下に位置する我が国国民にとっても急務である。

以上のことを踏まえて、本研究は、大気については前回事業と同じ地点で調査期間を延長して継続サンプリングをし、より直近の観測結果を得るとともに、対象域についても前回の日本海だけから周辺海域及び関連河川に拡大した。これにより大気中二次反応を含めたこの地域のPAHsとPOPsの最新の動態を明らかにし、これらに基づいてシミュレーションモデルの精緻化を図り、将来予測を行うことを目的とした。

3. 研究開発の方法

(1) 大気・海洋環境中のPAHs及び放射性核種の起源と動態の把握に関する研究

日本、中国、韓国、ロシアの9都市域で1997年から夏と冬に2週間ずつハイボリュームエアーサンプラーに石英繊維フィルターを設置して、大気中総浮遊粒子状物質（TSP）を継続捕集した。また能登半島で2004年からTSPを連続捕集した。フィルターを金沢大学に持ち帰り、一定面積を用いて、内標を添加後、PAH、NPAHを抽出・精製して、9種類のPAHをHPLC-蛍光検出器で、5種類のNPAHをHPLC-化学発光検出器で分析した。海洋については、2008年から国内外大学・研究機関等所属調査船及び商業船に採水装置を搭載して表層海水を採取した。また、日本海に流れ込むロシア河川、東シナ海に流れ込む長江（中国）の河口域にて表層河川水を採取した。採取した水は、船上でガラス繊維フィルターを用いてろ液（溶存相）と残渣（粒子相）に分け、前者のPAHはカートリッジに捕集した。ガラス繊維フィルターとカートリッジからPAHを抽出・精製した後、14種類のPAHをHPLC-蛍光検出器で分析した。さらに放射性核種の測定は同じ海水試料を用いて、水試料を処理後に金沢大学環日本海域環境センター尾小屋地下測定室で²²²Rn、²²⁸Th、²²⁶Ra、²²⁸Ra、²¹⁴Pb、²¹²Pb、¹³⁴Cs、¹³⁷Csを測定した。

(2) 大気・海洋環境中のPOPs条約指定物質の起源と動態の把握に関する研究

篤志観測船・飛鳥IIを利用して同船舶の航路上の洋上大気及び表層海水を採取し、日本海及び周辺海域のPOPs（Persistent Organic Pollutants：残留性有機汚染物質）の分析を実施した。また、日本海で観測される表層海水中的POPsの動態には対馬海流の流路が深く関わっていると考えられることから、篤志観測船・ニューかめりあ号を利用して対馬海峡周辺におけるPOPsの集中観測を実施した。これらの篤志船観測に加えて、観測船による日本海、東シナ海及び黄海の広域に観測定点を設けてPOPs観測を実施するとともに、対馬海峡周辺における水温・塩分の連続観測を実施した。さらには、POPsの海洋中における移行及び挙動を解明するためにPOPs分析に特化した試料採取法を開発した。

(3) 大気・海洋環境中のPAHs類二次生成と毒性化の解明に関する研究

無極性溶媒中で一連のPACとNO₃ラジカルとの反応を行い、気相でのPAC-ラジカル反応速度定数を推定した。N₂O₅は、無極性溶媒中において $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ で示される非イオンの解離をする。このとき生成するNO₃を参照物質（ナフタレン；NA）共存下でPACと反応させ、その減衰速度からPACおよび参照物質とNO₃との反応速度定数比（ k_1/k_2 ）を求めた。N₂O₅は、P₂O₅を用いてHNO₃から合成した。このN₂O₅を、四塩化炭素中で12種類のPACおよびNAと反応させ、PAC濃度の経時変化を調べた。PAC濃度の測定には蛍光あるいはUV検出HPLCを用いた。黄砂粒子表面におけるPAHのニトロ化を検証するためにPyrene（Py）の反応実験を行った。参照粒子として、グラファイト粒子と黄砂の主成分と推定される種々の鉱物粒子を用いた。Pyを粒子表面に塗布し、模擬大気チャンバー内・暗所にてNO₂或いはHNO₃との反応を行った。NO₂（3 ppmv、空気バランス）およびHNO₃（2 ppmv、空気バランス、流速0.5 L/min）はパーミエーターを用いて発生させ、粒子上のPyへ連続的に曝露させた。NO₂濃度或いは反応チャンバー内の相対湿度（RH）を変化させ、それぞれの条件下における反応性を比較した。また、実験に用いた粒子の表面酸性をピリジン吸着-FT-IR法にて評価し、ニトロ化の速さとの関連を調べた。

(4) 日本海及び周辺域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋負荷の解析に関する研究

東アジア地域から放出される有機汚染物質の排出源セクター別排出インベントリ(REAS-POP)の更新を行い(REAS-POP ver. 2)、北東アジアにおける2000－2008年のPAHsの排出インベントリを作成した。また、アジア大気汚染研究センターが開発してきた有機汚染物質を対象に含めた大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)について、不均一反応のパラメータを改良したPAHsの大気化学輸送モデル(RAQM-POP ver. 2.1)の構築を行った。また、2013年11月から1週間毎に能登半島の遠隔地点で、有機汚染物質の大気沈着量観測を実施した。PAHの沈着量の季節変動、他の汚染物質の沈着量との相関を考察した。更に、この観測結果と大気モデルの結果を比較し、モデル計算結果の精緻化を行い、妥当性を検証した。REAS-POP ver. 2およびRAQM-POPs ver. 2.1を用いて、日本海および周辺域におけるPAHsの大気中濃度及び海洋・陸域への沈着量を計算し、PAHの発生源の寄与を解析した。

4. 結果及び考察

(1)大気・海洋環境中のPAHs及び放射性核種の起源と動態の把握に関する研究

既に能登半島先端で2004年9月から一週間毎に連続捕集した1年間の大気試料を分析した結果、大気中PAH濃度は10月中旬に上昇し翌年4月中旬に減少する冬高夏低の季節変化を呈していることを報告した。本事業において、その後2014年9月まで連続捕集した大気試料を分析して上述の観測と併せた結果、以下のことを明らかに出来た。まずPAH濃度は12～3月に最高濃度になる季節変化(冬高夏低)が毎年繰り返されており、TSP濃度とは位相が異なっていた。高濃度PAHは後方流跡線や組成解析から中国で冬の石炭暖房が主要発生源で、高濃度TSPの黄砂とは異なるルートで飛来することがわかった。続いて、10年間の推移を解析した結果、2008年以前は明確な変動が認めない、または北京オリンピック/パラリンピックを控えたためと推定される一時的上昇があったが、2009年以降は統計学的に有意に減少が確認され($p = 0.04$)、その原因として中国政府の環境政策の効果が現れ始めたことが考えられた。一方、日中韓口の主要都市(日本:金沢、札幌、新宿/相模原、北九州;中国:瀋陽、北京、上海;ロシア:ウラジオストク;韓国:釜山)の大気中PAH、NPAHを分析した結果、日本と中国及びロシアの間に大きな違いが見られた。我が国のPAH、NPAH濃度、とりわけ後者は北九州を除く全ての都市で1997年以降、一貫して減少した。その理由として、発生源マーカーの一つである $[1-NP]/[Pyr]$ 比の顕著な低下から、自動車、特にディーゼル車に対する排出粉塵/窒素酸化物規制が大きな効果を発揮したためであることがわかった。尚、北九州のPAH、NPAH濃度が低下しなかった理由は、主要排出源が製鉄所にあるコークス炉による大量の石炭燃焼であるため、今後こうした固定発生源の寄与が相対的に増大する可能性があると考えられた。中国、ロシアの都市の大気中PAH、NPAH濃度は日本の都市に比較して高いレベルを維持したまま、あるいは減少し始めた都市が混在した。また中国では南北差(瀋陽、北京は上海より著しく高い)など大きく異なっていた。 $[1-NP]/[Pyr]$ 比より、上海を除く中国及びロシアの都市の主要排出源は冬の石炭暖房施設であるが、夏には上海だけでなく瀋陽や北京では主要排出源として自動車の寄与の大きいことが確認された。

一方2008年から開始した日本海及び周辺海域表層水・周辺河川表層水における放射性核種を対照にしたPAHの調査から次のことがわかった。まず、日本海の日本沿岸のPAH濃度は太平洋と比較して高値で、ロシア沿岸よりも高く、この差の要因として対馬海流の汚染が考えられた。実際に日本海内部の平均総PAH濃度は、概ね海水の流入口である対馬海峡付近の濃度より少し低いレベルにあった。しかも2008年以降、いずれのPAH濃度も減少傾向にあった。対馬海峡へのPAH移入量が低下している原因として、中国河川の一つである長江水中PAH濃度が減少傾向にあることが確認された。また、組成解析から、長江のPAH発生源は原油由来(夏)と燃焼由来(冬)、日本海の発生源は両者の混合型と推定された。

以上から、極東アジアの大気及び日本海のPAH、NPAH汚染の発生源を明らかにするとともに、これまでの継続調査に基づいて汚染は改善傾向にあることを明らかにすることができた。

(2)大気・海洋環境中のPOPs条約指定物質の起源と動態の把握に関する研究

日本海における長期的な表層海水中的のPOPs観測によって、比較的高濃度で検出されるHCHsが日本海南部海域よりも北部海域で濃度が高い傾向があること、2008年から2013年にかけて全異性体の濃度が漸減傾向にあったが2013年から2015年には増加傾向に転じていることを明らかにした。対馬海峡周辺におけるPOPsと水温・塩分の集中観測から、対馬海峡を介した日本海へのPOPs及び低塩分水の輸送には対馬の西側に当たる西水道が大きく寄与している可能性が示唆された。観測船に日本周辺の広域POPs分析と表層海流の解析から、篤志船観測によって確認された日本海における水平分布傾向は、西水道を通った比較的高濃度のPOPsを含む海水と、東水道を通して日本列島沿いを北上するPOPs濃度の低い海水が能登半島西方沖で合流するため、結果として北部海域でPOPs濃度が高い傾向が観測されるものと結論づけた。さらに、POPsの海洋中における移行及び挙動を解明するためにPOPs現場濾過装置を開発し、日本海及び黄海の合計4観測点において、表層から海底直上で海水中的の溶存態HCHsの鉛直分布を世界ではじめて明らかにした。

(3) 大気・海洋環境中のPAHs類二次生成と毒性化の解明に関する研究

1) ガス相におけるPAHs類(PAC)ーラジカル反応の速度定数の決定

四塩化炭素中と気相中の速度定数比間の相関関係を利用して、液相反応実験の結果から気相における未知のPAC-ラジカル反応速度定数を推定した。結果を表1に示す。本法により、蒸気圧が低くこれまで実験的に求めることが困難であった気相における3種のPACとNO₃ラジカルおよびOHラジカルとの反応速度定数(それぞれ $k_{\text{PAC-NO}_3}$ 、 $k_{\text{PAC-OH}}$)を導くことができた。

表 1 本研究で導かれた気相における PAC と OH ラジカル及び NO₃ ラジカルとの反応速度定数

Compound	$10^{11} k_{\text{PAC-OH}}^a$	$10^{28} [\text{NO}_2]^{-1} k_{\text{PAC-NO}_3}^b$
Chrysene (CHRY)	4.4 ± 0.3	9.2 ± 3.2
Benz[<i>a</i>]anthracene (BaA)	5.3 ± 0.5	12.6 ± 4.5
Benzantrone (BA)	2.3 ± 0.1	3.1 ± 1.1

^a cm³ molecule⁻¹ sec⁻¹

^b [NO₂]: molecules cm⁻³, $k_{\text{PAC-NO}_3}$: cm³ molecule⁻¹ sec⁻¹

2) 黄砂表面におけるPAH誘導体の生成反応実験

黄砂粒子表面におけるPyのニトロ化を同濃度レベルのNO₂およびHNO₃との反応によって行いその反応速度を比較した結果、NO₂との反応が15倍以上の速さで進行することがわかった。実験に用いた粒子表面の酸性質をピリジン吸着ーFT-IR法にて評価しニトロ化反応速度との関連を検証したところ、表面酸点、とりわけルイス(L)酸点が豊富な粘土鉱物粒子上におけるニトロ化が際立って速く進行することがわかった。この結果より、黄砂に含まれる粘土鉱物粒子上のL酸点が、Pyのニトロ化促進に強く影響しているものと考えられる。粒子表面のL酸点に吸着したPAHは電子をL酸点に供給するため、自身は活性なPAHラジカルカチオンとなる。共存するNO₂がPAHラジカルカチオンと反応し、σ錯体を経由してNPAHを与える反応機構によりニトロ化が進行したものと推定される。PyとNO₂の土壌粒子上における擬一次反応速度定数は、NO₂の濃度に対して直線的には増加せず高濃度域で頭打ちとなることから、当該反応がLangmuir-Hinshelwood機構に従っていることがわかった。得られたNO₂濃度と擬一次反応速度定数の関係から、任意のNO₂濃度下における土壌粒子上Py減衰速度を見積もることが可能となった。また、加湿条件下における反応速度は、乾燥条件下における反応速度と比べて著しく低下することがわかった。粒子表面の反応サイトへのNO₂の吸着が、水分子によって妨げられたことが一因と考えられた。

(4) 日本海及び周辺域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋負荷の解析に関する研究

日本・能登におけるPAH濃度の季節変動の要因は、冬季～春季には中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のPAHの寄与が支配的になるためにPAH濃度が高くなり、夏季には中国からの寄与が低くなる反面、日本国内で排出された移動発生源由来のPAHが支配的になるためであることが示された。また、2005年の東アジア全域のPAHs乾性沈着量は湿性沈着量の約3倍で、90%以上は陸地に沈着していることがわかった。乾性沈着量/湿性沈着量の比は、陸地においては乾性が湿性の約3.5倍であったが、海洋では乾性と湿性がほぼ同量であり、海域への有機汚染物質の大気負荷を評価する際に、湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。韓国、日本においては総沈着量(湿性+乾性)が排出量を上回っており、長距離輸送されるPAHが大気負荷量に大きな寄与を占めていることがわかった。日本海域へのPAHの大気沈着量は7.8 ton/年と算出され、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で高い沈着量を示しており、大気沈着したPAHが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。

東アジアの地域別、海域別に分けたPAHの乾性、湿性沈着量の発生源解析の結果から、中国、東シナ海ではローカルな寄与が年間を通して高く、韓国、日本、日本海、北大西洋では、冬季には中国からの寄与が、夏季には東ロシア、韓国、日本からの寄与が高いことが示された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 日中韓口では都市によってPAH、NPAHの大気中濃度と組成が大きく異なり、発生源も異なる(中国は主に石炭暖房、日本は主に自動車)こと、中国で発生したPAH、NPAHは能登半島まで越境輸送され、黄砂と異なる時期(10月中旬～4月中旬)に高濃度となる季節変化を毎年繰り返していることを世界で初めて明らかにした。また、このことは化石燃料やバイオマスの燃焼に由来するPAH、NPAHが、黄砂由来PM_{2.5}と区別して燃焼由来PM_{2.5}の動態や健康影響を解析できる発生源及び毒性マーカーとして極めて有効なことを示しており、これまで粒子の大きさやイオン・金属分析のみに頼っていたPM_{2.5}研究の新領域を切り開く分析方法を提示してい

る。

- 2) 日本海のPAH汚染の実態はこれまで全く不明であったが、移流ルートとして対馬海流の寄与が最も大きく、これに大気が続き日本海に直接注ぐ河川の寄与は遥かに小さいこと、対馬海峡への流入量が最も大きい中国河川である長江下流域のPAH濃度は日本海より遥かに高く、燃焼と石油から由来していること、最近のPAH汚染は能登半島の大気と同様に軽減傾向にあることなど、その全体像を世界で初めて明らかにした。
- 3) 従来のPAH排出インベントリを改良するとともに輸送中のPAHの二次反応に関するパラメータを組み込んだ北東アジア域におけるPAHのシミュレーションモデルを初めて開発し、実測値との高い相関を確認できた。これは、この地域のPAH、NPAH汚染の数理学的将来予測が可能になったことを意味している。
- 4) 日本海表層におけるPOPs濃度の2007年～2015年の変動傾向の解析から、中国沿岸域を汚染源としたPOPsの越境汚染が現在もなお続いていることを示唆しており、今後の継続的な調査の必要性を浮き彫りにした。また、日本海及び黄海において表層から海底直上で海水中の溶存態HCHsの鉛直分布を世界ではじめて明らかにした。今後はPOPsの海洋中における移行及び挙動の解明が進むものと思われる。

(2)環境政策への貢献

- 1) 国内主要4都市域の過去18年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値は、我が国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。
- 2) 極東アジア諸国(中国・韓国・ロシア)の主要都市の過去15年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値とモデルシミュレーション結果は、それぞれの国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。
- 3) 本研究はPAH成分と黄砂の飛来時期を明確に特定しており、アレルギー疾患などが発現する時期との関連を明らかにすれば、健康影響の本体を解明できる可能性が大きいことを示している。将来はPM_{2.5}予測に成分情報を加えることが期待できる。
- 4) PM_{2.5}に関連して、PAH、NPAH発生源の推定も可能であり、国・都市による最適対策の選択に有用情報を提供できる。
- 5) 日本海表層水の過去18年間のPAHの個別濃度の実測値とシミュレーション結果は、我が国のPAHの水環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。
- 6) 日本海表層水のPOPs観測と過去の我々の観測結果との比較から、POPs濃度レベルが2分の1程度まで低下していることが分かった。暖水系と冷水系が交わる日本海は、世界有数の水産資源の宝庫であり、ここで得られた観測結果は日本海的环境保全方針の上でも重要な知見と考える。
- 7) 日本海表層におけるPOPs濃度の2007年～2015年の変動傾向から、2008年～2013年にかけて全異性体の濃度が漸減傾向にあったが2013年～2015年には増加傾向に転じていること、平均濃度で比較すると2008年当時と現在ではほぼ同等にまで濃度が増加していること、が明らかになった。暖水系と冷水系が交わる日本海は、世界有数の水産資源の宝庫であり、ここで得られた観測結果は日本海的环境保全方針の上でも重要な知見と考える。

<行政が既に活用した成果>

- 1) 環境省有害大気汚染物質健康リスク評価手法等に関する検討会において、本研究成果であるPAH、NPAHの分析法と最近の汚染状況に関する情報を提示し、指針値・基準値等の作成方針に貢献した(例えばBaPの実大気中濃度と相対リスク試算に関する論文: *Anal. Sci.*, **32** (2), 233-236 (2016))。
- 2) 本研究はPAH成分と黄砂の異なる飛来時期を明確に特定しており、これらとヒトのアレルギー疾患などが発現する時期との関連を明らかにすれば、健康影響の本体を解明できる可能性が大きい。その結果、PM_{2.5}予測に成分情報を加えることができる。
- 3) PM_{2.5}に関連して、本研究で開発した方法は、PAH、NPAHの濃度だけでなく、発生源の同定も可能であり、各国・都市の分析結果と併せて、国内はもとより諸外国に国際学会や会議を通じて、都市毎の最適対策の選択に有用な情報として提供した。本事業で実施した大気及び日本海のPAH、NPAH汚染が改善方向にあることは、我が国の今後の環境施策や水産資源の保護・育成施策等の策定に関わる有用情報として提供できた。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- 1) 国内主要4都市域の過去18年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値は、我が国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。

- 2) 極東アジア(中国・韓国・ロシア)の主要都市の過去15年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値とモデルシミュレーション結果は、それぞれの国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。
- 3) 日本海表層水の過去18年間のPAHの個別濃度の実測値とシミュレーション結果は、我が国のPAHの水環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Y. CHONDO, L. YING, F. MAKINO, T. TANG, A. TORIBA, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: Chem. Pharm. Bull., 61,12, 1269-1274 (2013)
Determination of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in waters samples
- 2) M. INOUE, H. KOFUJI, T. MURAKAMI, S. OIKAWA, M. YAMAMOTO, S. NAGAO, Y. HAMAJIMA and J. MISONOO: Appl. Radiat. Isot., 81, 340-343 (2013)
Spatial variations of low levels of 134Cs and 137Cs in seawaters within the Sea of Japan after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident
- 3) 功刀正行: 日本海水学会誌、67, 2-11 (2013)
篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染観測
- 4) M. KAJINO, K. SATO, Y. INOMATA and H. UEDA: Atmos. Environ., 79, 67-68 (2013)
Source-receptor relationships of nitrate in Northeast Asia and influence of sea salt on the long-range transport of nitrate
- 5) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, T. OHARA, J. KUROKAWA, H. UEDA, N. TANG, K. HAYAKAWA, T. OHIZUMI and H. AKIMOTO: Environ. Pollut., 182, 324-334 (2013)
Source contribution analysis of surface particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in northeastern Asia by source-receptor relationships
- 6) M. INOUE, Y. FURUSAWA, K. FUJIMOTO, M. MINAKAWA, H. KOFUJI, S. NAGAO, M. YAMAMOTO, Y. HAMAJIMA, K. YOSHIDA, Y. NAKANO, K. HAYAKAWA, S. OIKAWA, J. MISONOO and Y. ISODA: J. Environ. Radioac., 126, 176-187 (2013)
228Ra/226Ra ratio and 7Be concentration in the Sea of Japan as indicators for water transport: Comparison with migration pattern of Fukushima Dai-ichi NPP-derived 134Cs and 137Cs
- 7) N. TANG, K. SATO, T. TOKUDA, M. TATEMATSU, H. HAMA, C. SUEMATSU, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Chemosphere, 107, 324-330 (2014)
Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan
- 8) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之: 臨床環境医学、23 (2), 93-101 (2014), 多環芳香族炭化水素類から見た東アジアのPM_{2.5}
- 9) K. HAYAKAWA, N. TANG, T. KAMEDA and A. TORIBA: Genes Environ., 36 (3), 152-159 (2014)
“Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia.”
- 10) 梶野瑞王、五十嵐康人、藤谷雄二: 大気環境学会誌、49 (2), 101-108 (2014)
Fresh sootとaged sootはどちらが気道に沈着しやすいかー粒径分布と吸湿性の気管支・肺沈着率への影響ー
- 11) 鈴木元気、森川多津子、柏倉桐子、唐寧、鳥羽陽、早川和一: 大気環境学会誌、50 (2), 117-122 (2015)
首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動
- 12) C. T. PHAM, N. TNAG, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Polycycl. Aromat. Comp., 35 (5), 355-371 (2015)
Notes: Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles and soil at a traffic site in Hanoi, Vietnam
- 13) N. TANG, M. HAKAMATA, K. SATO, Y. OKADA, X. Y. YANG, M. TATEMATSU, A. TORIBA, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: Atmos. Environ., 120, 144-151 (2015)
Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons at a Japanese remote background site, Noto peninsula, from 2004 to 2014
- 14) N. SUZUKI, S. OGISO, K. YACHIGUCHI, K. KAWABE, F., MAKINO, A., TORIBA, M. KIYOMOTO, T. SEKIGUCHI, Y. TABUCHI, T. KONDO, K. KITAMURA, C. S. HONG, A. K. SRIVASTAV, Y. OSHIMA, A.

Monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons influence spicule formation in the early development of sea urchins (*Hemicentrotus pulcherrimus*)

- 15) 石山 絢菜、高治 諒、定永 靖宗、松木 篤、佐藤 啓市、長田 和雄、坂東 博: 大気環境学会誌, 50 (1), 16-26 (2015)
能登半島珠洲におけるPANs、有機硝酸エステル濃度の季節変動
- 16) K. HAYAKAWA: Chem. Pharm. Bull., 64 (2), 83-94 (2016)
Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons
- 17) M. INOUE, M. MINAKAWA, K. YOSHIDA, Y. NAKANO, H. KOFUJI, S. NAGAO, Y. HAMAJIMA and M. YAMAMOTO: J. Radioanal. Nucl. Chem., 303 (2), 1309-1312 (2015)
Vertical profiles of ^{228}Ra and ^{226}Ra activities in the Sea of Japan and their implications on water circulation
- 18) M. INOUE, S. YONEOKA, S. OCHIAI, S. OIKAWA, K. FUJIMOTO, Y. YAGI, N. HONDA, S. NAGAO, M. YAMAMOTO, Y. HAMAJIMA, T. MURAKAMI, H. KOFUJI and J. MISONOO: J. Radioanal. Nucl. Chem., 303, 1313-1316 (2015)
Lateral and temporal variations in Fukushima DNPP-derived ^{134}Cs and ^{137}Cs in marine sediments in/around the Sado Basin, Sea of Japan
- 19) H. MORISAKI, S. NAKAMURA, N. TANG, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Anal. Sci., 32 (2), 233-236 (2016)
Benzo[c]fluorene in urban air: HPLC method and mutagenic contribution relative to benzo[a]pyrene
- 20) 佐藤 啓市、黒川 純一、猪股 弥生、箕浦 宏明: 大気環境学会誌, 51(1), 17-24 (2016)
日中共同による東アジアにおける長距離輸送モデルの比較研究プロジェクト
- 21) 猪股 弥生、梶野 瑞王、佐藤 啓市、早川 和一、植田 洋匡: 大気環境学会誌, 51(2), 111-123 (2016)
2000-2013 年の日本における大気中ベンゾ[a]ピレン濃度の経年変動 —トレンド解析—
- 22) T. KAMEDA, E. AZUMI, A. FUKUSHIMA, N. TANG, A. MATSUKI, Y. KAMIYA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds, Sci. Rep., 6, 24427; doi: 10.1038/srep24427 (2016).
- 23) T. KAMEDA, K. ASANO, H. BANDOW and K. HAYAKAWA: Polycycl. Aromat. Comp.
Estimation of rate constants for gas-phase reactions of chrysene, benz[a]anthracene, and benzantrhrene with OH and NO₃ radicals via a relative rate method in CCl₄ liquid phase-system (in press)
- 24) K. HAYAKAWA, N. TANG, H. MORISAKI, A. TORIBA, T. AKUTAGAWA and S. SAKAI: Asian J. Atmos. Environ.
Atmospheric polycyclic and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an iron-manufacturing city (in press)

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, T. OHARA, J. KUROKAWA, H. UEDA, N. TANG, K. HAYAKAWA, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO: 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seoul, Korea, 2013
“Source contribution of surface particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Northeast Asia by source-receptor relationships”
- 2) K. SATO, R. OHTASE, Y. MAKINO, T. OHIZUMI: 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seoul, Korea, 2013
“Development of a new simple monitoring method of surface ozone by using filterpack, 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality”
- 3) N. TANG, M. SHIMA, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA: Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Pilot study of personal and atmospheric concentrations of ozone in southeastern Hyogo prefecture, Japan”
- 4) A. FUKUSHIMA, T. KAMEDA, E. AZUMI, M. KOBAYASHI, N. TANG, A. TORIBA, K. HAYAKAWA: Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013

- “Observational inspection of NPAH’s secondary formation in the atmosphere on yellow sand”
- 5) C. T. PHAM, K. HAYAKAWA: Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons from motorcycles in Hanoi, as a typical motorcycle city in Vietnam”
 - 6) Y. CHONDO, H. F., NASSAR, Y. YOSHIDA, Y. LI, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Fukuoka, Japan, 2013
“Determination of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples”
 - 7) S. NAGAO: 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC 13), Kanazawa, Japan, 2013
“Study on transport of particulate organic matter in river and coastal marine systems using radiocarbon”
 - 8) 早川和一: 日本分析化学会第62年会(2013)
「多環芳香族炭化水素とそのニトロ誘導体類の環境動態と代謝活性化の分析化学研究(学会賞受賞講演)」
 - 9) 中村志歩、唐寧、鳥羽陽、早川和一: 日本分析化学会第62年会(2013)
「新規多環芳香族炭化水素類(PAHs)の分析法の検討」
 - 10) 早川和一: フォーラム2013: 衛生薬学・環境トキシコロジー(2013)
「古くて新しいPM2.5問題を考える」
 - 11) 佐藤啓市、霍銘群、大泉毅、秋元肇、高橋克行: 第54回大気環境学会年会(2013)
「国内サイトにおけるイオン成分及び炭素状成分の大気沈着量の評価」
 - 12) 太田瀬亮、大泉毅、佐藤啓市: 第54回大気環境学会年会(2013)
「アクティブサンプリングを用いた大気中オゾン濃度測定法の捕集特性の検討」
 - 13) 猪股弥生、大泉毅、佐瀬裕之、山下尚之、齋藤辰善、高橋克行、佐藤啓市、池田友洋、岩崎綾、高木智史、船木大輔、兼保直樹、梶野瑞王: 第54回大気環境学会年会(2013)
「硫黄同位体比を用いた硫酸イオン沈着量に対する越境大気汚染寄与率の推定(速報)」
 - 14) 袴田真理子、唐寧、亀田貴之、鳥羽陽、早川和一: 日本薬学会第134年会(2014)
「能登半島における過去8年間の多環芳香族炭化水素類及び粒子状物質の大気内変動」
 - 15) K. HAYAKAWA: The 2nd International Conference on Biotechnology and Environmental Safety, Cairo, Egypt, 2014
“PM_{2.5} Problem in East Asia from the View Point of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”
 - 16) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之: 第23回環境化学討論会(2014)
「多環芳香族炭化水素類に関する環境動態と生体影響」
 - 17) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之、木津良一: 第27回バイオメディカル分析科学シンポジウム(BMAS2014)(2014)
「分析科学から見た最近の東アジアの大気環境問題」
 - 18) K. HAYAKAWA, M. HAKAMATA, N. TANG, A. TORIBA, K. AOKI: 2014 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Shenyang, China, 2014
“Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Ions in Snow Layers at Murodo, Tateyama, Japan”
 - 19) K. HAYAKAWA, N. TANG, A. TORIBA: 2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea, 2014
“Recent atmospheric pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia”
 - 20) M. HUO, K. SATO, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO, K. TAKAHASHI: 2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea, 2014
“Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Components at Japanese Monitoring Sites”
 - 21) 鈴木元気、森川多津子、唐寧、鳥羽陽、早川和一: 第55回大気環境学会年会(2014)
「首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動」
 - 22) 大泉毅、佐藤啓市、佐瀬裕之: 第55回大気環境学会年会(2014)
「中国重慶市における降水酸性度の経年変動(第2報)」
 - 23) 猪股弥生、大泉毅、武直子、佐藤啓市、霍銘群、小出憲一、永井伸宏: 第55回大気環境学会年会(2014)
「硫黄同位体比からみた微小粒子状物質の季節変動」
 - 24) Y. TAKAZAWA, Y. HAGA, C. MATSUMURA, M. KUNUGI, T. ARAMAKI: International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Bangkok, Thailand, 2014
“Distribution of Organochlorine Pesticides in the Japan Sea in 2014”

- 25) 早川和一:大気環境学会中部支部公開シンポジウム(環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催)「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」(2015)
「日本のバックグラウンド地域でみた中国北部都市の大気汚染の変遷」
- 26) 長尾誠也:大気環境学会中部支部公開シンポジウム(環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催)「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」(2015)
「放射性核種を用いた日本海域における大気-海洋間の物質動態研究」
- 27) 高澤嘉一、荒巻能史:大気環境学会中部支部公開シンポジウム(環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催)「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」(2015)
「残留性有機汚染物質を巡る国際・国内動向と日本海周辺における存在実態」
- 28) 猪股弥生:大気環境学会中部支部公開シンポジウム(環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催)「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」(2015)
「新潟県における微小粒子状物質の越境」
- 29) K. HAYAKAWA: Chula - SUN Workshop “40th Year of ASEAN-Japan Friendship and Cooperation”, Bangkok, Thailand, 2015
“PM_{2.5} problem in eastern and south-eastern asia from the viewpoint of polycyclic aromatic hydrocarbons”
- 30) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, J. KUROKAWA, H. AKIMOTO, K. HAYAKAWA, T. OHARA, T. OHIZUMI, N. TANG, H. UEDA: Symposium on coupled chemistry meteorology/Climate modeling, Geneva, Switzerland, 2015
“Temporal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Northeast Asia”
- 31) K. HAYAKAWA: Seminar of Molecular Inflammation Research Center for Aging Intervention (MRCA), Pusan National University, Busan, Korea, 2015
“PM_{2.5} problem in East Asia from the view point of polycyclic aromatic hydrocarbons”
- 32) 早川和一:第49回水環境学会年会(2015)
「日本海をめぐる環境問題 -油流出からPM2.5問題まで-(特別講演)」
- 33) 早川和一:日本薬学会第135年会(2015)
「生活環境化学物質の高性能分析法の開発とその応用 -多環芳香族炭化水素類を中心に-」
- 34) 唐寧、鳥羽陽、早川和一:日本薬学会第135年会(2015)
「2004 年から2014 年までに日本のバックグラウンド地域である輪島の大気中多環芳香族炭化水素の大気内挙動」
- 35) 早川和一、唐寧、鳥羽陽:日本薬学会第135年会(2015)
「最近18 年間にわたって採取した国内都市域の大気粉塵中多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の変化」
- 36) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一:日本薬学会第135年会(2015)
「日本海及び中国長江における多環芳香族炭化水素類の濃度推移」
- 37) 鈴木元気、小林茉緒、唐寧、鳥羽陽、早川和一:日本薬学会第135年会(2015)
「東アジア4 ヶ国(日本、中国、韓国、ロシア)における大気中のPAH/NPAH 濃度の長期変動」
- 38) 森崎博志、唐寧、鳥羽陽、早川和一:第75回分析化学討論会(2015)
「新規強毒性Benzo[c]fluoreneの分析法改良と実都市大気試料への応用」
- 39) 高澤嘉一、羽賀雄紀、松村千里、功刀正行、荒巻能史:第75回分析化学討論会(2015)
「日本海における残留性有機汚染物質の分布」
- 40) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一:第24回環境化学討論会(2015)
「日本海における多環芳香族炭化水素類の挙動解析」
- 41) 鈴木元気、唐寧、鳥羽陽、早川和一:第56回大気環境学会年会(2015)
「国内5都市(札幌, 金沢, 新宿, 相模原, 北九州)における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動」
- 42) 猪股弥生、梶野瑞王、佐藤啓市、早川和一、植田洋匡:第56回大気環境学会年会(2015)
「日本における粒子態 BaP 濃度の分布と経年変動」
- 43) 佐藤啓市、矢島千咲、猪股弥生、武直子、霍銘群、永井伸宏、大泉毅、箕浦宏明:第56回大気環境学会年会(2015)
「新潟県におけるPM_{2.5}の化学組成の特徴と発生源解析」
- 44) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一:フォーラム2015:衛生薬学・環境トキシコロジー(2015)
「日本海における多環芳香族炭化水素類の挙動と将来予測」
- 45) K. HAYAKAWA: 2015 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Busan, Korea, 2015

- “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Ions in Snow Layers at Murodo, Tateyama, Japan”
- 46) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, J. KUROKAWA, T. OHARA, N. TANG, K. HAYAKAWA, H. UEDA: Acid Rain 2015, Rochester, NY, USA, 2015
“Emission, transboundary transport, and deposition of particulate PAHs in Northeast Asia”
- 47) K. SATO, M. HUO, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO, K. TAKAHASHI: Acid Rain 2015, Rochester, NY, USA, 2015
“Atmospheric deposition of carbonaceous components at Japanese monitoring sites and its contribution to carbon budget in East Asia”
- 48) K. HAYAKAWA: The 21th annual conference of Association of Atmospheric Environment of Chinese Society for Environment Sciences, Guangzhou, China, 2015
“Environmental Pollution in East Asia from the View Point of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”
- 49) K. SATO, Y. INOMATA, M. KAJINO, N. TANG, K. HAYAKAWA, M. HAKAMATA, H. MORISAKI: 2015 AGU Fall Meeting, San Francisco, CA, USA, 2015
“Characteristics of atmospheric depositions of ionic and carbonaceous components at remote sites in Japan”
- 50) 亀田 貴之: 一般公開シンポジウム PM_{2.5}汚染は悪化? それとも改善している? (2016)
「PM_{2.5}と化学反応」
- 51) K. HAYAKAWA, N. TANG, F. MAKINO, A. TORIBA and M. KUNUGI: 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015
“Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Japan Sea”
- 52) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一: 日本薬学会第136年会(2016)
「日本海及び中国長江における多環芳香族炭化水素類の濃度推移とその要因解析」

7. 研究者略歴

課題代表者: 早川 和一

東京大学大学院薬学系研究科博士後期課程中退、薬学博士、現在、医薬保健研究域薬学系教授、環日本海域環境研究センター長

研究分担者

- 1) 長尾 誠也
北海道大学大学院水産学研究科博士後期課程単位取得退学、博士(水産学)、日本原子力研究所研究員・副主任研究員、北海道大学大学院地球環境科学院准教授、現在、金沢大学環日本海域環境研究センター教授
- 2) 荒巻 能史
北海道大学大学院地球環境科学研究科博士後期課程中退、博士(地球環境科学)、日本原子力研究所むつ事業所研究員、現在、国立開発研究法人国立環境研究所地球環境研究センター主任研究員
- 3) 高澤 嘉一
群馬大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、現在、国立開発研究法人国立環境研究所環境計測研究センター主任研究員
- 4) 亀田 貴之
大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、金沢大学医薬保健研究域薬学系助教、現在、京都大学大学院エネルギー科学研究科准教授
- 5) 佐藤 啓市
大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、中央大学理工学部助教、現在、一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター上席研究員
- 6) 猪股 弥生
名古屋大学大学院理学研究科博士課程修了、博士(理学)、気象研究所客員研究員、現在、一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター主任研究員
- 7) 大泉 毅
信州大学大学院工学研究科修士課程修了、博士(理学)、新潟県保健環境科学研究所大気科学科専門研究員、現在、一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター部長、現在、新潟県保健環境科学研究所室長

5-1306 日本海及び周辺域の大気・海洋における有機汚染物質の潜在的脅威に関する研究

(1) 大気・海洋環境中のPAHs及び放射性核種の起源と動態の把握に関する研究

金沢大学

医薬保健研究域 薬学系

環日本海域環境研究センター

早川 和一

長尾 誠也

<研究協力者>

気象庁気象研究所

梶野 瑞王

金沢大学医薬保健研究域薬学系

鳥羽 陽・唐 寧

金沢大学環日本海域環境研究センター

鈴木 信雄・井上 睦夫

東京理科大学環境安全センター

功刀 正行（平成25年度）

地方独立行政法人東京都健康長寿医療センター

功刀 正行（平成26、27年度）

産業医科大学産業保健学部

嵐谷 奎一

麻布大生命・環境科学部

後藤 純雄

北海道大学大学院水産科学研究院

工藤 勲

島根大学隠岐臨海実験所

広橋 教貴

石川県水産総合センター海洋資源部

四方 崇文

石川県保健環境センター

柿本 均

島根県水産技術センター漁業生産部海洋資源科

沖野 晃

地方独立行政法人北海道立総合研究機構

酒井 茂克

公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター

松村 千里・羽賀 雄紀

独立行政法人水産総合研究センター日本海区水産研究所

本多 直人

ロシア科学アカデミー極東支部

Vyacheslav B. Lobanov博士・

Vasilii Mishukov博士

復旦大学公共衛生学院

周 志俊・呉 慶・顧 錫安

河南科技学院化学化工学院

李 英

中国科学院大気物理研究所

石 広玉・陳 彬

中国科学院生態環境研究センター

趙 利霞

中国環境科学研究院

楊 小陽

瀋陽市疾病予防控制中心

符 文華・董 麗君

釜山大学校薬学大学

Hae Young Chung

韓国海洋科学技術研究院

Young-Il Kim・Chang-Joon Kim

平成25～27年度累計予算額：52,928千円（うち平成27年度：17,688千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】日本海を囲む日中韓口は、急速な産業経済発展を続ける世界で最も変貌している地域である。この4カ国の研究者と国際共同ネットワークを組織して、10都市で1997年から冬と夏に大気

浮遊粉塵を継続捕集し、多環芳香族炭化水素（PAH）とニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）を分析した。中国の華南より華北の都市で大気中PAH、NPAH濃度が著しく高いレベルを維持し、季節変動（冬高夏低）が顕著であった。開発した発生源マーカーより、中国華北の主要発生源は石炭燃焼、特に冬の石炭暖房であり、北九州（製鉄）を除く都市の主要発生源が自動車で、顕著に減少している我が国とは大きく異なった。次に、能登半島の先端で2004年から大気浮遊粉塵を連続捕集し、PAH、NPAHを分析した。いずれの濃度も10月中旬に上昇して高いレベルを維持し、4月中旬から減少して元のレベルに戻った。この季節変化は、飛来黄砂による浮遊粒子状物質の高濃度期間（3～5月）とは異なる位相を呈した。中国石炭暖房期間、後方流跡線、PAH、NPAH組成等の解析から、能登半島で冬に高濃度になったPAH、NPAHは中国の石炭暖房が主要排出源で我が国まで越境輸送されていることがわかった。また10年間のPAH濃度推移を見ると2009年以降は減少に転じていた。一方、2008年から日本海の対馬海峡域と日本沿岸域、中国揚子江（長江）下流域の表層水を継続採取してPAHを分析し、放射性核種を比較対照に動態を解析した。調査期間内では、日本沿岸域のPAH濃度は対馬海峡域より僅かに低いレベルで並行して、低下傾向を呈した。一方、対馬海峡から日本海に流入するPAHの主要発生源と推定される中国河川で流量が最大の長江下流域のPAH濃度は日本海より顕著に高かった。さらに大気輸送時のPAHの反応を考慮に入れたシミュレーションモデルを構築するとともに、日本海のPAHに関する物質収支を推算した。その結果、環日本海域の大気及び海洋のPAH、NPAH汚染が2009年以降は軽減傾向にあり、その要因の一つとして中国の環境対策の効果が現われ始めたことが推察された。

〔キーワード〕

多環芳香族炭化水素、ニトロ多環芳香族炭化水素、環日本海域、大気、海洋

〔はじめに〕

日本、中国、韓国、ロシアの4カ国は世界の人口とエネルギー消費量の1／4以上を占め、世界で最も著しく変貌している。この目覚ましい産業経済発展に伴い、有害化学物質や黄砂などが大量に発生し、中国北京のPM_{2.5}問題の様に各地で都市大気の汚染が報告され、日本への長距離輸送の影響のみならず、海洋への移入量も増しており、また、燃料輸送量の増加に伴ってタンカー事故も増し、日本海の汚染の進行が懸念されている。

人為活動で発生する汚染物質のひとつに、化石燃料やバイオマスの燃焼に伴って発生するとともに原油や重油にも含まれる多環芳香族炭化水素（PAH）がある。PAHには発がん性や変異原性を有しているものが多い。国際がん研究機関（IARC）はPAHのうち、ベンゾ[a]ピレン（BaP）をGroup 1（ヒトに対する発がん性が認められる）に、ジベンツ[a,h]アントラセン（DBA）をGroup 2A（ヒトに対する発がん性がおそらくある）に、ベンツ[a]アントラセン（BaA）、クリセン（Chr）、ベンゾ[b]フルオランテン（BbF）、ベンゾ[k]フルオランテン（BkF）、インデノ[1,2,3-cd]ピレン（IDP）をGroup 2B（ヒトに対する発がん性が疑われる）にそれぞれ指定している。また、環境中への排出量を削減する目的で、アメリカ環境保護庁（USEPA）や欧州連合は数種類のPAHを特定汚染物質に指定している¹⁾。1997年に日本海でロシア船籍タンカー「ナホトカ号」が沈没し、6,200 kL以上のC重油が流出した事故があり、流出した油を採取して海水に懸濁させたものでヒラメを孵化させたところ、尾が曲がった稚魚やひれ膜が膨張あるいは縮小した稚魚が観察された²⁾。これらの毒

性は、アリール炭化水素受容体を介して引き起こされると考えられており³⁾、また、原油に多く含まれる3環のPAHが、心臓の興奮収縮連関に関与するKチャンネルとCaチャンネルを遮断することにより毒性を有することが最近になって報告されている⁴⁾。

従って、日本海及び周辺域の大気・海洋における有機汚染物質の潜在的脅威に関する研究を早急に進める必要がある。研究代表者らは15年余り前から4カ国の研究者と国際モニタリングネットワークを構築し、有害汚染物質の一つとしてPAHやニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）（以下、両者を合わせた場合はPAH類（PAHs）と呼ぶ）について変化を追跡し、本事業に密接に関連する前回環境省環境研究総合推進費事業「B-0905 日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握に関する研究、平成21～23年度」では、PAH類及び難分解性有機汚染物質類（以下POPsと略す）を対象として、世界で初めて日本海域の大気・海洋汚染の現状を把握した。本事業はその成果を基づいて、これら化学物質の発生源と輸送ルートを明らかにするために、調査地点や比較対象物質を追加して汚染の分布・推移と発生源を詳細に解析するとともに、調査期間を拡大して推移動向をより明確にして将来予測を試みた。

2. 研究開発目的

本研究班は、従来からこの地域の環境を汚染する化学物質として非意図的生成汚染物質のPAHとNPAHを対象に、日本国内は1997年から、中国、韓国、ロシアでは2001年から調査研究を継続している。この間、2009年より環境省環境研究総合推進費（B-0905: 日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握、RF-0905: 黄砂粒子上で二次生成する多環芳香族炭化水素誘導体による越境大気汚染と健康影響）を受けて研究成果を得たが、まだ調査域と調査期間は限られ、将来予測に重要な汚染レベルの推移や二次反応を含む大気・水環境中の動態が明らかにできたとはいえない。とりわけ有機物の燃焼で生成するPAHsは2013年1月に中国の北京などで問題になったPM_{2.5}に多く含まれており、その挙動と毒性の解明は冬の北西風の風下に位置する我が国国民にとっても急務である。

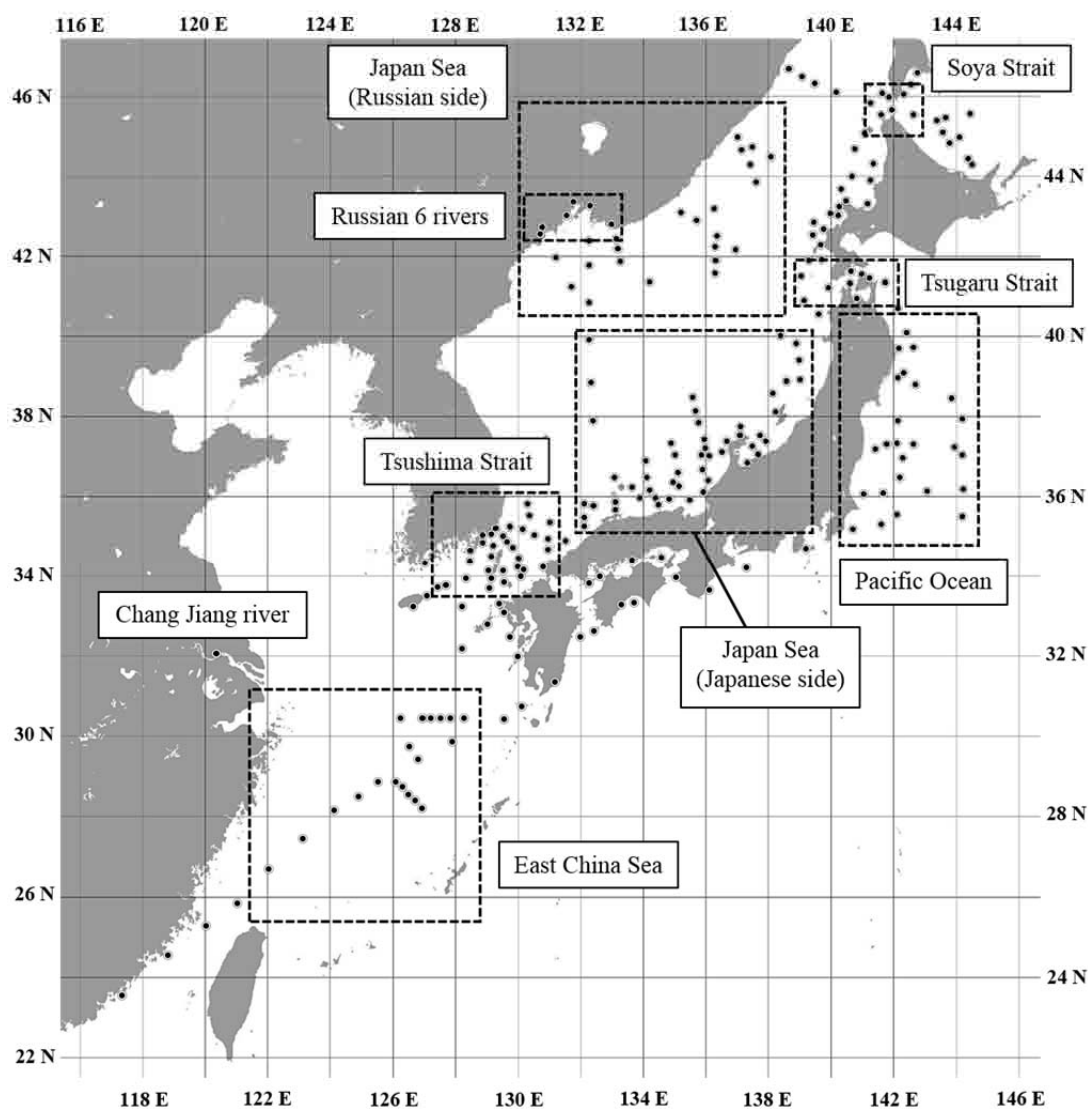
以上のことを踏まえて、本研究は、大気については前回事業と同じ地点で調査期間を延長して継続サンプリングをし、より直近の観測結果を得るとともに、対象域についても前回の日本海だけから周辺海域及び関連河川に拡大した。これにより大気中二次反応を含めたこの地域のPAHsとPOPsの最新の動態を明らかにし、これらに基づいてシミュレーションモデルの精緻化を図り、将来予測を行うことを目的とした。

3. 研究開発方法

東アジア地域に位置する日本（金沢、新宿／相模原、札幌、北九州）、中国（瀋陽、北京、上海）、韓国（釜山）及びロシア（ウラジオストク）の9都市の市街地で、2013年8月及び2014年2月にそれぞれ2週間ずつ、石英繊維フィルターを設置したハイボリウムエアースンプラーを用い、総浮遊粒子状物質（TSP）を捕集し、フィルターは毎日交換した。試料捕集前後にフィルター重量を秤量し、その差及びサンプラーの積算流量より平均大気中TSP濃度を算出した。捕集したフィルターの一部を用い、ベンゼン/エタノールで超音波抽出した。抽出液を酸・アルカリ・水で洗浄後、減圧濃縮し、HPLC-蛍光検出器によるPAH分析とHPLC-化学発光検出器によるNPAHの分析に供した。分析対象のPAHは、フルオランテン（FR）、ピレン（Pyr）、ベンツ[a]アントラセン（BaA）、

クリセン（Chr）、ベンゾ[a]フルオランテン（BaF）、ベンゾ[k]フルオランテン（BkF）、ベンゾ[a]ピレン（BaP）、ベンゾ[ghi]ペリレン（BPe）、インデノ[1,2,3-cd]ピレン（IDP）の9種類であり、NPAHは1,3-, 1,6-, 1,8-ジニトロピレン（DNP）、1-ニトロピレン（1-NP）、6-ニトロベンゾ[a]ピレン（6-NBaP）の5種類とした。さらに、これまでに得られたわが国の分析結果（金沢、札幌、新宿／相模原、北九州）を合わせて考察した。

2008年から2014年に、長崎大学（長崎丸）、能登高校（加能丸）、ロシア科学アカデミー極東支部（FEBRAS調査船）、郵船クルーズ株式会社（飛鳥Ⅱ）、釜慶大学校（Korean Ship）、北海道大学（おしよろ丸）、東京大学（淡青丸）、カメラライン株式会社（ニューかめりあ）の協力により実施した22航海（表(1)-1）で図(1)-1に示す地点において、表層海水を1観測点につき約4 Lずつ採取した。また、日本海に流れ込むロシア沿海州の6河川の河口域、東シナ海に流れ込む長江（中国）の河口域にて（図(1)-1）、表層河川水を海水試料と同様の方法で、1サンプルにつき約2 Lずつ採取した。表(1)-2に河川毎の採取時期を示した。



図(1)-1 表層海水及び河川水の採水地点

表(1)-1 実施航海

年	期間	船舶
2008	8/11～8/18	長崎丸
2009	5/7～5/15	長崎丸
	5/21～5/23	加能丸
	7/3～7/20	Russian Ship
	9/21～9/28	長崎丸
	9/24～10/5	飛鳥Ⅱ
	11/27～11/30	長崎丸
2010	5/11～5/15	長崎丸
	7/24～7/31	飛鳥Ⅱ
	8/11～9/5	Russian Ship
	9/8～9/9	Korean Ship
	9/26～10/2	飛鳥Ⅱ
2011	6/20～7/4	おしよろ丸
	9/22～9/23	Korean Ship
	10/11～10/23	飛鳥Ⅱ
	10/27～11/1	淡青丸
2012	1/29～2/2	飛鳥Ⅱ
2013	12/27～1/4	飛鳥Ⅱ
2014	4/8～4/10	おしよろ丸
	9/13～9/17	ニューカメリア
	9/28～10/3	飛鳥Ⅱ
	10/15～10/18	長崎丸

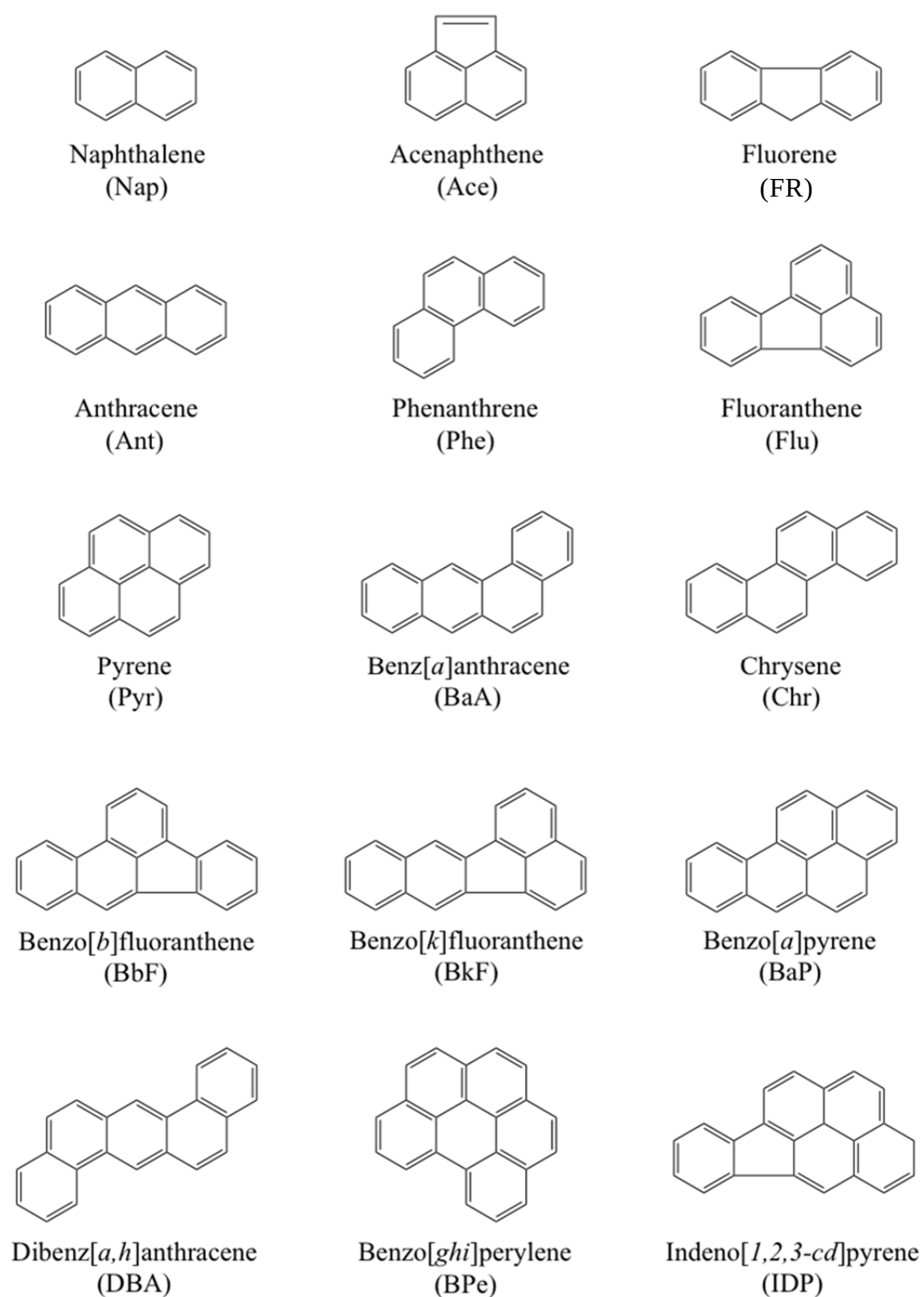
表(1)-2 河川水の採水情報

年	期間	河川	国
2010	5/27	Artemovka river	ロシア
	6/2	Lebyazh'ya river	ロシア
	6/16	Gladkaya river	ロシア
	6/17	Lebedinaya river	ロシア
	6/24	Partizanskaya river	ロシア
	7/14	Razdolnaya river	ロシア
	8/7～8/9	長江	中国
2011	2/18～2/20	長江	中国
2012	2/27～2/29	長江	中国
2014	1/19～1/27	長江	中国
	8/9～8/12	長江	中国

海水試料・河川水試料の捕集と前処理・分析は、著者らの既報^{5, 6)}を必要に応じて一部改良して実施した。海水試料・河川水試料は、船上からプラスチック製のバケツ (8 L) を用いて、または船内の配管分岐 (加能丸、飛鳥 II、ニューかめりあ) から洗浄済みの褐色ガラス瓶 (2 L) に移し替え、1サンプルにつき2~4 Lずつ採取した。採取した水は、孔径0.5 μm のガラス繊維フィルター (GC-50; ADVANTEC、東京、日本) を用いて吸引ろ過を行い、ろ液を溶存相PAHサンプル (Dissolved PAH : DPAH)、フィルター上の残渣を粒子相PAHサンプル (Particulate PAH : PPAH) とした。ガラス繊維フィルターは残渣が内側になるように半分に折り、アルミホイルで包んで -10°C で暗所冷凍保存した。ろ液にはその後、採水量の5 %分のメタノールと内部標準物質 (Nap- d_8 、Ace- d_{10} 、Phe- d_{10} 、Pyr- d_{10} 、BaP- d_{12}) を加え、マニホールドキット (GL Sciences、東京、日本) を用いてC18固相抽出カートリッジ (Sep-Pak Plus C18; Waters、Milford、U.S.A.) に吸引速度約10 mL/minで通液した。なお、カートリッジは予めジクロロメタン15 mL、メタノール15 mL、メタノール/水 (1/9、v/v) 15 mLの順に通液したものを使用した。ろ液を全量通液後、カートリッジは約60分間通気乾燥させ、アルミホイルで包んで -10°C で暗所冷凍保存した。ここまでの操作を船上で行った。

研究室に持ち帰ったカートリッジは、マニホールドキットを用いてジクロロメタン15 mLを通液してPAHを溶出した。溶出液を遠心エバポレーターで1 mL以下に濃縮し、ヘキサン5 mLを加えた。この溶液を、予めヘキサン5 mLを通液したシリカゲルカートリッジ (Sep-Pak Silica 6cc Vac; Waters、Milford、U.S.A.) に流し、PAHをシリカゲルカラムに吸着させた。このシリカゲルカラムをヘキサン5 mLで洗浄し、ヘキサン/アセトン (9/1、v/v) 15 mLを通液してPAHを溶出した。溶出液にジメチルスルホキシド200 μL を添加し、遠心エバポレーターで200 μL 程度まで濃縮した。濃縮液にアセトニトリル800 μL を加えて1 mLとし、メンブランフィルター (孔径0.45 μm 、HLC-DISK3、関東化学) を用いてろ過を行い、HPLC分析試料とした。これを溶存態PAH (DP-PAH) とした。研究室に持ち帰ったガラス繊維フィルターは、シリカゲルを入れたデシケーター内で2日間程度乾燥させた。乾燥後、フィルターに前述したものと同一内部標準物質を添加して細切りし、ジクロロメタン50 mLで超音波抽出を2回行った。抽出液はペーパーフィルター (直径125 mm; ADVANTEC、東京、日本) を用いてろ過を行い、抽出液を合わせたものにジメチルスルホキシド200 μL を添加し、ロータリーエバポレーターで200 μL 程度まで濃縮した。濃縮液にアセトニトリル800 μL を加えて1 mLとし、メンブランフィルターを用いてろ過を行い、HPLC分析試料とした。これを粒子態PAH (PP-PAH) とした。

PAHの定量分析にはHPLC-蛍光検出器を用いた。内部標準物質にNap- d_8 、Ace- d_{10} 、Phe- d_{10} 、Pyr- d_{10} 、BaP- d_{12} を用い、蛍光強度を測定してピーク面積により定量を行った。測定対象としたPAHは、US EPAが特定汚染物質に指定した16種のPAHのうち、2環 : ナフタレン (Nap)、3環 : アセナフテン (Ace)、フルオレン (Fle)、フェナンスレン (Phe)、アントラセン (Ant)、4環 : FR、Pyr、BaA、Chr、5環 : BbF、BkF、BaP、DBA、6環 : BPe、IDPの計14種である (図(1)-2)。Napは回収率が低く、Pheは夾雑ピークと重なり定量ができなかった。そこで、濃度計算にはNapとPheを除く3環から6環の計13種のPAHを用いた。



図(1)-2 分析対象PAH（略号）と構造

水中の放射性核種の測定は次のように行った。海水試料20Lに、採水後直ちに濃硝酸を加えpH1に調整し、研究室に持ち帰った。これら海水試料に塩化セシウム0.26 gを加え、数分攪拌後AMP 4 gを加えた。1時間攪拌して、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs をAMP/Cs沈殿として共沈回収した。AMP/Cs沈殿物を取り除いた残液に、ラジウム汚染の少ないバリウムキャリア (^{226}Ra , 0.7mBq/g-Ba ; ^{228}Ra , 0.2 mBq/g-Ba) 480 mgを加え、1時間攪拌後、硫酸イオンを加え、 BaSO_4 沈殿としてラジウムを共沈回収した。さらに鉄キャリア800 mgを加え、アンモニア水でpH7に調整し $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈殿させた。これにより、 ^{228}Th を回収でき、さらに BaSO_4 沈殿の回収が容易になる。 BaSO_4 および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は、乾燥した後、均一に混合し、半径15 mmの円柱状に成形した。回収率を求めるために、 γ 線測定後の硫酸バリウムと水酸化鉄の混合物から、6N塩酸溶液50～100 mLで BaSO_4 を分離 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ を溶解) した。 Fe^{3+} イオンを含む残渣にアンモニア水を加え中和し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を回収した。回収した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は電気炉で700℃、10時間加熱し、 Fe_2O_3 とした。 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra の回収率は BaSO_4 の重量より、 ^{228}Th の回収率は Fe_2O_3 の重量より求めた。

処理済みの海水試料を密封後3週間以上放置して、 ^{222}Rn (半減期、3.83日)が ^{226}Ra とほぼ放射平衡に達した後、尾小屋地下測定室の平面型ゲルマニウム半導体検出器で γ 線測定を行った。 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 濃度は、それぞれ ^{214}Pb (295、352keV)、 ^{228}Ac (338、911keV)、 ^{212}Pb (238keV)のピークから見積もった。測定時間は約3日測定を行い、誤差は3 σ を超えないようにした。回収したAMPをを袋詰めし、同軸型Ge半導体検出器による γ 線測定を行なった。 ^{134}Cs の定量には604、795keVのピークを用い、サム効果補正を実施した。 ^{137}Cs の定量には661keVのピークを用いた。

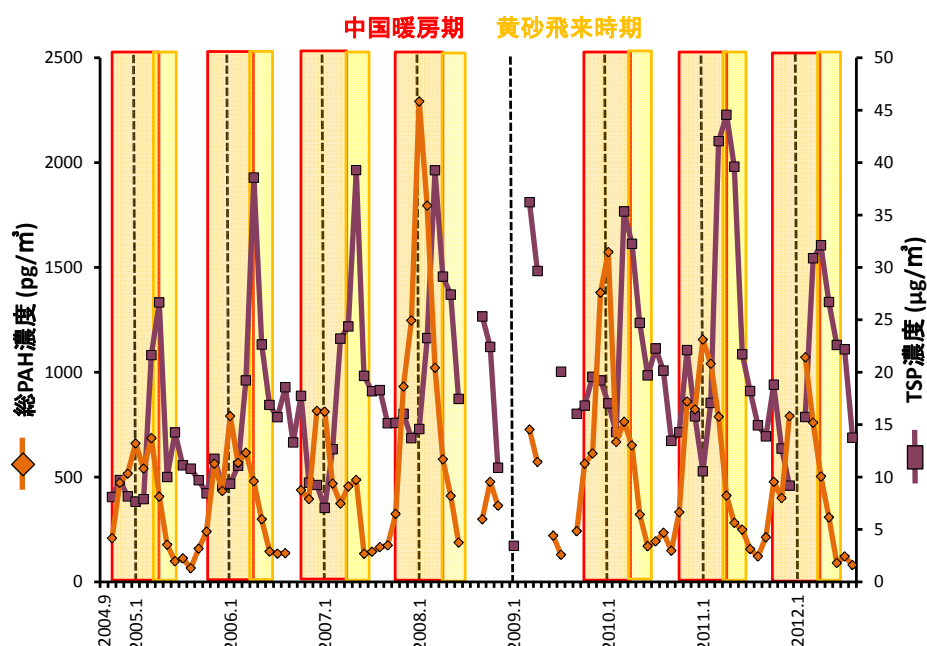
4. 結果及び考察

(1) 能登半島の大気中PAH、NPAH

既に代表者らは、能登半島先端で2004年9月から一週間毎に連続捕集した1年間の大気試料を分析した結果、能登半島の大気中PAH濃度は10月中旬に上昇し翌年4月中旬に減少する冬高夏低の季節変化を呈していることを明らかにした。このPAH濃度が高くなる時期は、中国で石炭を暖房に使用する時期(10月中旬～4月中旬)と重った。能登半島先端で捕集した空気塊の後方流跡線解析、及び中国東北地方都市(瀋陽)及び国内周辺都市(金沢)との大気中PAH組成比較の結果を併せて、主として中国東北地方で発生したPAHが偏西風に乗って能登半島に飛来していることを報告した。

本事業において、その後2014年9月まで連続捕集した大気試料を分析して上述の観測と併せた結果、以下のことを明らかに出来た。まず上述PAH濃度の季節変化(冬高夏低)が、10年間にわたって毎年繰り返されていることを明らかにできた。即ち、PAHの月平均濃度の最高値はいずれの年も12～3月に観測された。一方、TSP濃度は毎年3～5月に上昇しており、PAHとは位相が異なる季節変化を繰り返していた(図(1)-3)。TSP濃度が最高となった時期の多くでは、金沢市でも黄砂飛来が確認された。また、気象庁の黄砂情報と後方流跡線の解析結果を合わせた結果、TSP濃度の上昇は黄砂飛来が主要因と考えられた。このように、PAH濃度とTSP濃度の季節変動パターンには違いが見られ(相関係数0.17)、異なる地域で発生するPAHと黄砂は異なるルートで飛来される場合が多く、PAHは必ずしも黄砂に吸着して中国から飛来するのではないことがわかった。

さらに、2004年9月～2014年9月まで10年間の、中国の暖房期(10月～翌年4月の7か月間)のPAH平均濃度の変化を見ると、2009～2011年は2004年の1.5倍近く高い値を示し暫増傾向にあると考えら



図(1)-3能登半島における総PAH及びTSP濃度推移

れた。この結果は、PAHsの排出インベントリから計算した東アジアのPAHs排出量の時系列変化(図(4)-1)の傾向と一致した。一方、黄砂飛来期(3～5月の3か月間)の月平均TSP濃度は、年によって増減が見られたが上昇傾向は認められなかった。PAH濃度の変化を環数別に見ると、2011年の4環PAHは2004年の1.7倍に上昇したが、5環PAH(1.03倍)及び6環PAH(1.06倍)はほとんど上昇しなかった。4環PAHは主に石炭燃焼により発生するといわれており、この期間のPAH濃度上昇の主要因として中国の石炭使用量の増加が考えられた。

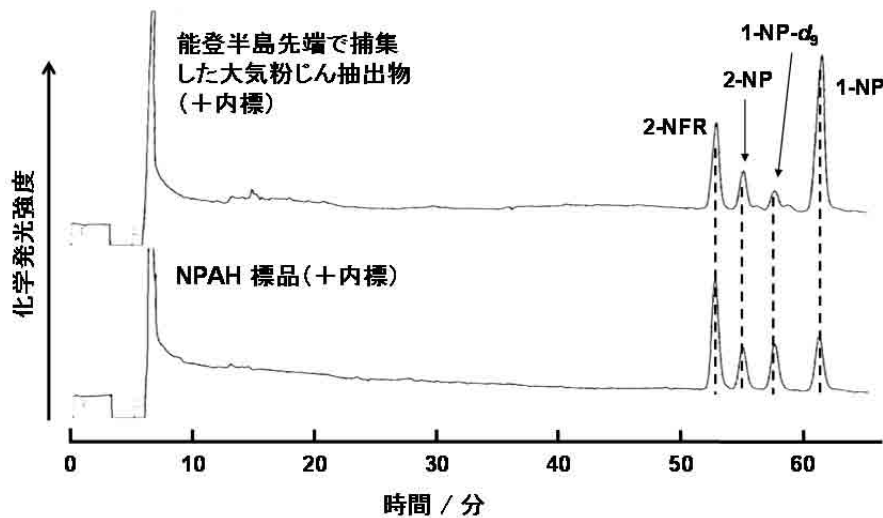
PAHとともに微量のNPAHを精度良く分析することは、特に能登半島におけるバックグラウンド

表(1)-3 1-NP、2-NP、2-NFRの一斉分析条件(化学発光検出HPLC)

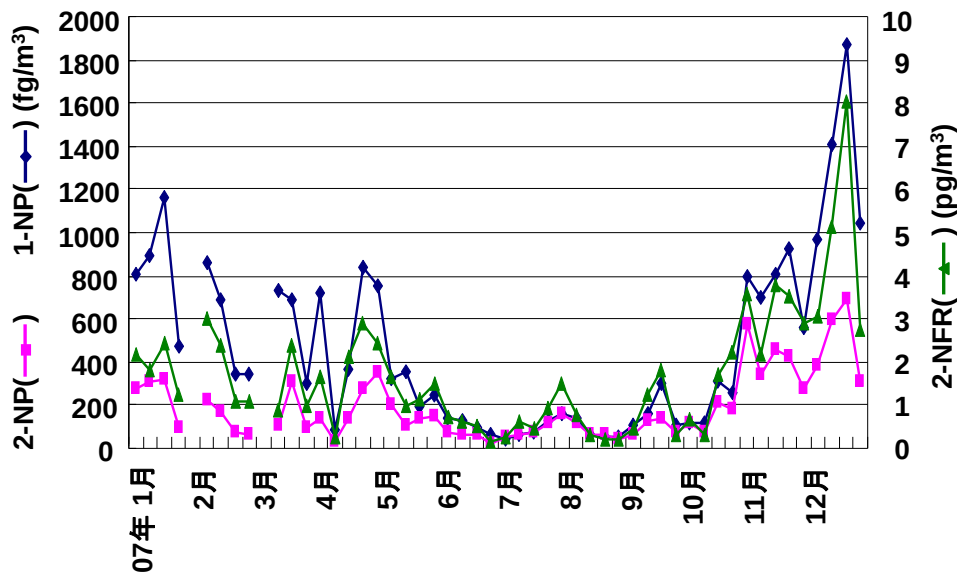
- 1) システム： 送液ポンプ、オートインジェクター、デガッサー、カラムオーブン、化学発光検出器、システムコントローラー、インテグレータ、低圧グラジエントユニット(以上島津製)で構成した。
- 2) カラム： ガードカラム(ODS系)、クリーンアップカラム(ODS系)、還元カラム(Pt/Rh)、濃縮カラム(ODS系)、分離カラム(Cosmosil 5C18-MS-II、150×4.6 mm i.d.、5μm + Cosmosil 5C18-AR-II、250×4.6 mm i.d.、5μm)
- 3) カラム温度： 20℃(分離用)、80℃(還元用)
- 4) 試料注入量： 100 μL
- 5) 移動相： (濃縮用) エタノール/pH 5.5 酢酸緩衝液(3:1) 0.3 mL/min、30 mM アスコルビン酸 1.8 mL/min；(分離用) イミダゾール緩衝液(pH 7.6) 0.5 mL/min、アセトニトリル 0.5 mL/min
- 6) 化学発光試液： 60 mM 過酸化水素含有アセトニトリル溶液(氷冷)/0.4 mM トリクロロフェニルオキサレート/アセトニトリル溶液(1:1) 1.0 mL/min

地点への越境輸送の解析に大切なことである。これを達成するために、大気粉じんを捕集したフィルターのベンゼン/エタノール抽出液をPAH分析と同様にアルカリ、酸、水で洗浄し、濃縮してアセトニトリル溶液とした試料（100μL）を注入後、1-NP、2-NFR、2-NP及び内標としての1-NP重水素体（1-NP-d₉）のみをクリーンアップカラム（ODS）からの溶出時にハートカットして還元、濃縮し、分析カラム（モノメリクODSカラム＋ポリメリクODSカラム）で分離してから化学発光検出する自動HPLCシステムを構築した。3NPAH分析条件は表(1)-3の通りである。

そのときのクロマトグラム例を図(1)-4に示す。この方法を能登半島先端で2007年1月から12月まで連続捕集した大気粉じん試料に適用した結果、1-NP、2-NFR、2-NPのいずれの大気中濃度もPAHと同様に冬高夏低の季節変化を呈した。また、1-NPと2-NFR、2-NPの推移は平行していた。このことより、一次生成NPAHである1-NPのみならず、二次生成2-NFRと2-NPについても、親化合物で



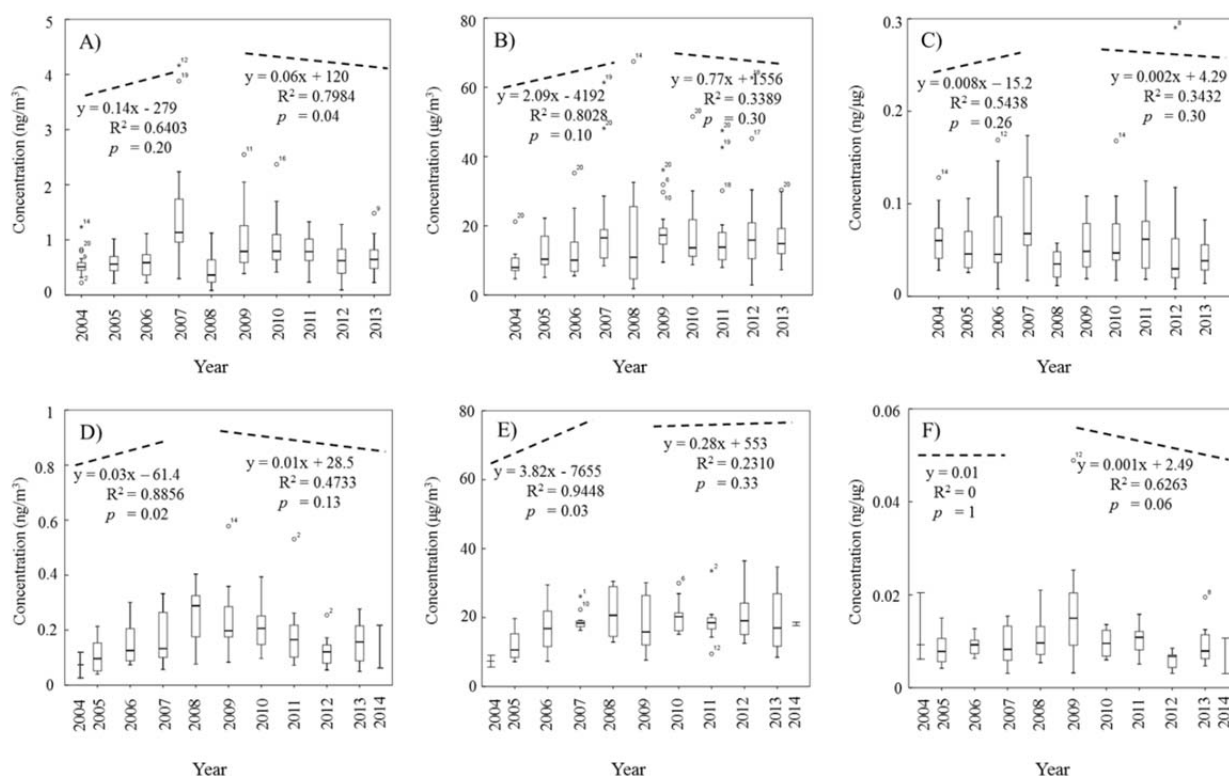
図(1)-4 3NPAH標品と能登半島先端で捕集した大気粉じん抽出物のクロマトグラム



図(1)-5 能登半島先端大気中1-, 2-NP、2NFR濃度の変動

あるFRとPyrが中国の都市域で発生直後にそれぞれ2-NFRと2-NPに大気中で二次生成し、その後PAHと一緒に偏西風に乗って日本まで長距離輸送されたと考えられた（図(1)-5）。

続いて、シベリア高気圧支配期（11月から翌年5月まで）及び太平洋高気圧支配期（6月から10月まで）の期間に分けて、能登半島の大気中PAHとTSP及びTSP中PAHの経年変動を明らかにし（図(1)-6）、さらにそれらの主要因を考察した。シベリア高気圧支配期は、概ね中国北部都市の暖房期（11月から翌年の4月中旬まで）でもある。この時期における能登半島の大気中PAH濃度は、上述のように、メンバー等は、中国暖房期に使用されている石炭ボイラーや石炭ストーブから大量に発生するPAHの影響を強く受けていることを明らかにしている。2004年から2014年までの10年間に於ける能登半島の大気中PAH濃度の推移をみると、図(1)-6Aに示されたように、シベリア高気圧支配期（11月～5月）では、2004年から2006年までは明確な変動が認めなかった。2007年に上昇傾向が確認されたが、統計学的に有意ではない（ $p = 0.20$ ）。これは、粒子状物質濃度（図(1)-6B）及び粒子中PAH濃度（図(1)-6C）のいずれも上昇傾向にあったためであった。その原因としては、2008年夏と秋の北京オリンピック及びパラリンピックを控えて北京を含む中国北部の都市で大規模な工事が行われ、それにより発生したPAH類が長距離輸送されてきたことが考えられた。北京オリンピック直後の2008年11月から2009年5月までの間は、能登半島の大気中PAH濃度が一時的に減少した。しかし、2009年には再び高濃度となり、2011年までは明確



図(1)-6 能登半島における大気中及び粒子中PAH濃度の経年変動

上段〔シベリア高気圧支配期（11月～翌年5月）〕

A)大気中PAH濃度推移、B)大気中TSP濃度推移、C)TSP中PAH濃度推移

下段〔太平洋高気圧支配期（6月～10月）〕

D)大気中PAH濃度推移、E)大気中TSP濃度推移、F)TSP中PAH濃度推移

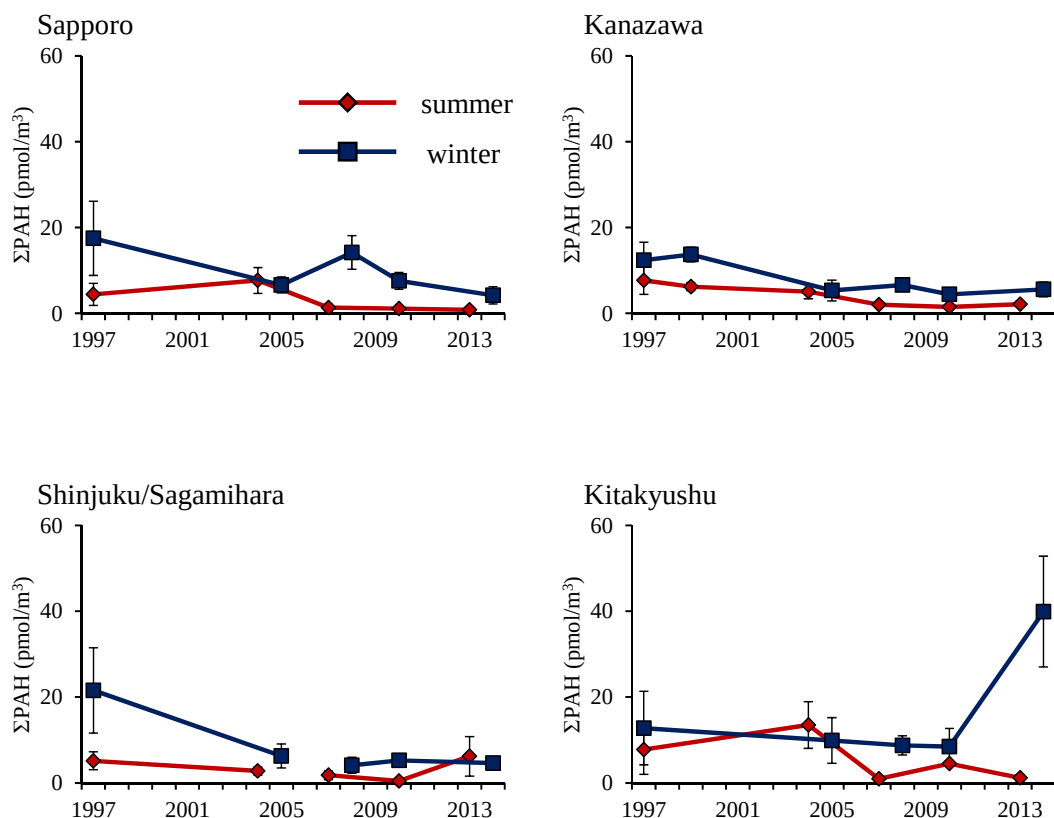
な増減が認められなかった。オリンピック期間中には自動車走行制限や北京及び周辺の工場作業中止などの対策が施された。その後、能登半島での大気中 PAH 濃度は 2012 年と 2013 年に統計学的に有意に減少したこと ($p = 0.04$) が確認された。この変化は、図(1)-6B に示されたように、大気中粒子状物質濃度の変化に起因するのではなく、粒子中 PAH 濃度が減少したためである (図(1)-6C)。その原因として、中国政府が乗り出した環境政策の効果、即ち燃焼効率の悪い石炭暖房ボイラーを撤廃して、工場や自動車排ガス基準を厳しくする等の政策がとられたことによって、粒子中 PAH 濃度が減少したと考えられる。

一方、大陸からの影響が少ない太平洋高気圧支配期 (6月～10月) における能登半島の大気中 PAH 濃度の経年変化は図(1)-6D に示したように、2004年から2007年まで緩やかに増加し、2008年から2010年まで高濃度に観測された日が続いた。その後、2014年まで減少傾向にあったが、統計学的に有意ではなかった。粒子中 PAH 濃度は2004年から2006年まで明確な変動が認められなく (図(1)-6F)、大気中粒子状物質だけが増加したため (図(1)-6E)、能登半島における2004年から2006年までの大気中 PAH 濃度の上昇は、ローカルな人為活動によるものと考えられる。その後の2008年から2010までの一次的な濃度上昇は、2007年3月25日に発生した輪島沖を震源とする能登半島地震後の復興工事が盛んに行われたことなどに起因すると考えられた。復興事業の収束に伴って、その後の大気中 (図(1)-6D) 及び粒子中の PAH 濃度 (図(1)-6F) のいずれも減少傾向にあり、2014年では地震発生前の2006年と同レベルまで下がっていた。

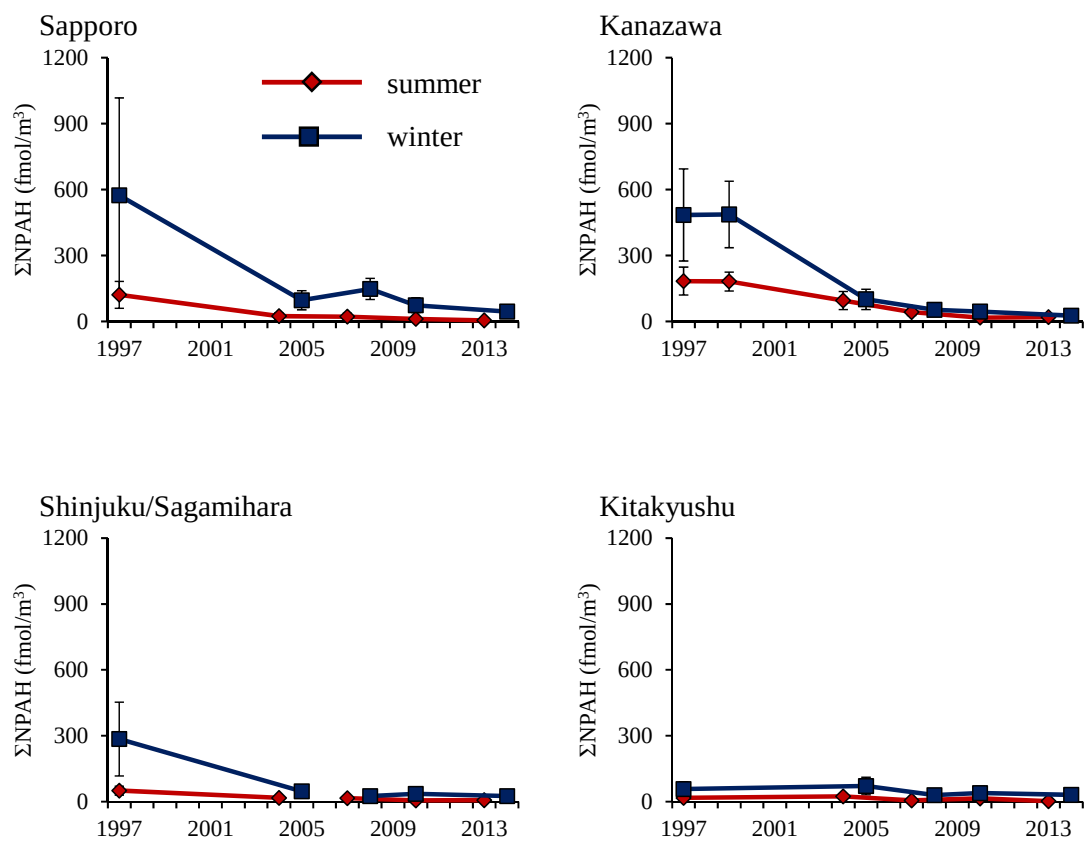
(2) 日本、中国、韓国、ロシアの主要都市の大気中 PAH、NPAH

本事業において、日中韓ロの主要都市 (日本：金沢、札幌、新宿／相模原、北九州；中国：瀋陽、北京、上海；ロシア：ウラジオストク；韓国：釜山) で捕集した TSP の分析結果をこれまでの継続調査の結果と併せて示し、考察した。わが国では (図(1)-7)、夏の Σ PAH 濃度は一時的上昇が見られる都市があるものの都市により濃度に大きな差は認められなかった。夏の Σ PAH 濃度は札幌、金沢では2007年まで、首都圏の新宿では2004年まで低下が認められた (札幌: 4.4 から 1.3 pmol/m³、 $y = -0.31x + 620$ 、 $p = 0.01$; 金沢: 7.7 から 2.0 pmol/m³、 $y = -0.50x + 1000$ 、 $p < 0.01$; 新宿: 5.2 から 2.8 pmol/m³、 $y = -0.34x + 690$ 、 $p = 0.02$)。それ以降は、札幌、金沢では有意な変動はなく (札幌: $p = 0.19$; 金沢: $p = 0.59$)、首都圏の相模原では2007年から2010年にかけて濃度の低下が確認された (1.8 から 0.44 pmol/m³、 $y = -0.36x + 730$ 、 $p = 0.02$) が、2013年の Σ PAH 濃度は 6.2 pmol/m³ と2010年に比べ上昇していた ($y = 1.8x - 3700$ 、 $p < 0.01$)。北九州では一時的上昇はあるものの、1997年から2013年の間に濃度が低下していた (7.8 から 1.2 pmol/m³、 $y = -0.46x + 930$ 、 $p = 0.01$)。冬は北九州を除く3都市域で似通った傾向が見られた。すなわち、1997年から2005年の間に Σ PAH 濃度が大きく低下し (札幌: 18 から 6.6 pmol/m³、 $y = -1.2x + 2400$ 、 $p < 0.01$; 金沢: 12 から 5.3 pmol/m³、 $y = -0.97x + 1900$ 、 $p < 0.01$; 新宿: 22 から 6.3 pmol/m³、 $y = -1.9x + 3800$ 、 $p < 0.01$)、以降は明確な変動は認められなかった (札幌: $p = 0.45$; 金沢: $p = 0.87$; 相模原: $p = 0.63$)。一方、北九州では1997年から2010年の間に冬の Σ PAH 濃度の低下傾向が見られたが (13から 8.4 pmol/m³、 $y = -0.35x + 700$ 、 $p = 0.09$)、2014年には濃度が大幅に上昇した (40 pmol/m³、 $y = 7.9x - 16000$ 、 $p < 0.01$)。

わが国の大気中 Σ NPAH 濃度の推移を図(1)-8に示した。 Σ NPAH 濃度は札幌、新宿では夏、冬ともに2004/2005年まで (札幌夏: 120 から 23 fmol/m³、 $y = -14x + 28000$ 、 $p < 0.01$; 新宿夏: 50 から 18 fmol/m³、 $y = -4.7x + 9400$ 、 $p < 0.01$; 札幌冬: 570 から 96 fmol/m³、 $y = -60x + 120000$ 、 $p < 0.01$; 新



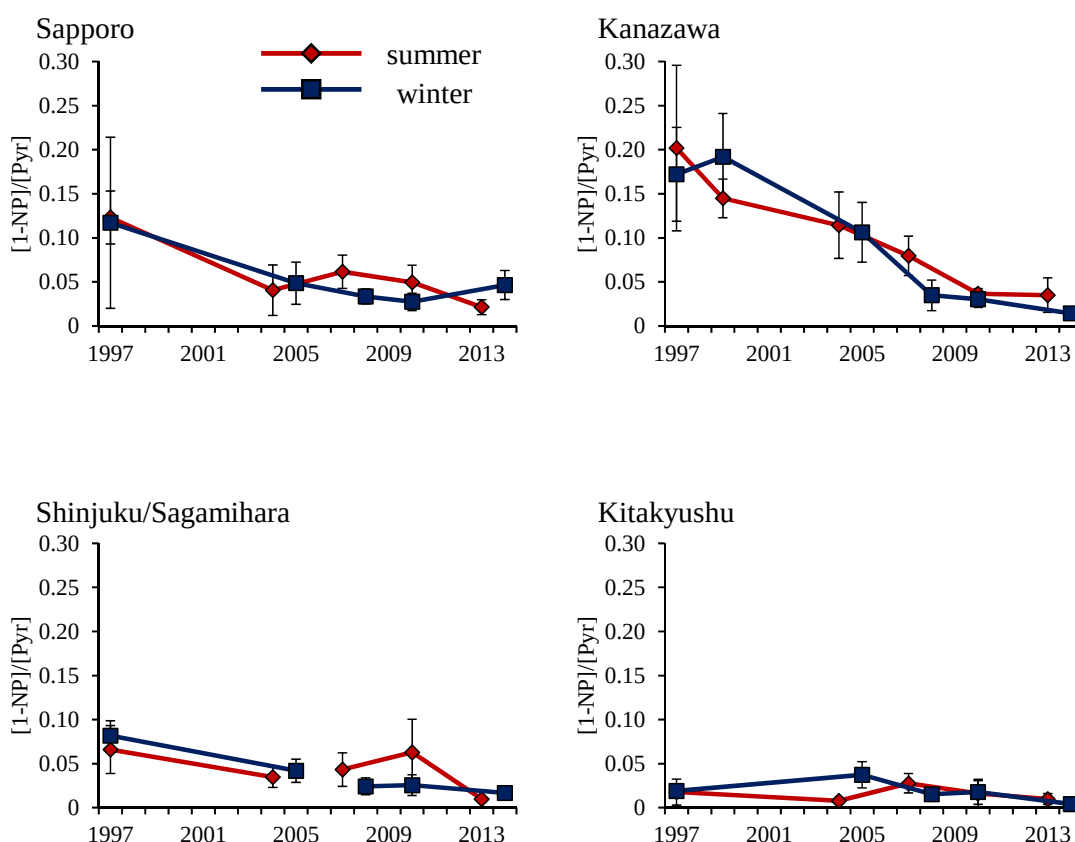
図(1)-7 日本の都市における季節別の大気中ΣPAH濃度の経年変動



図(1)-8 日本の都市における季節別の大気中ΣNPAH濃度の経年変動

宿冬: 290 から 47 fmol/m³, $y = -30x + 60000$, $p < 0.01$), 金沢では夏は2010年まで (180 から 17 fmol/m³, $y = -14x + 28000$, $p < 0.01$), 冬は2005年まで (480 から 100 fmol/m³, $y = -51x + 100000$, $p < 0.01$) 大幅な低下が確認され、以降は有意な変動なし (金沢夏: $p = 0.58$; 相模原冬 $p = 0.87$)), あるいは、ゆるやかな低下を示した (札幌夏: $y = -2.1x + 4300$, $p < 0.01$; 相模原夏: $y = -1.8x + 3600$, $p < 0.01$; 札幌冬: $y = -5.8x + 12000$, $p = 0.06$; 金沢冬: $y = -8.4x + 17000$, $p < 0.01$)。北九州では1997年時点の濃度が他の都市に比べて低く (夏: 17 fmol/m³; 冬: 58 fmol/m³)、夏、冬共に1997年から2013/2014年まで濃度は低下したものの (2013年夏 2.4 fmol/m³, $y = -0.80x + 1600$, $p = 0.01$; 2014年冬 32 fmol/m³, $y = -1.77x + 3600$, $p = 0.04$) 変動幅は他の都市に比べて小さかった。

大気中PAH、NPAHの主要発生源を特定するのに、NPAHに対する母核のPAHの濃度比が有効である。図(1)-9は[1-NP]/[Pyr]比 (石炭燃焼: 0.001; ディーゼル車: 0.36) の経年変動を示した。この比が札幌、金沢、新宿/相模原では1997年は高く (0.066 - 0.20) 主要発生源はディーゼル車と考えられたが、以降は2004 - 2010年までに値は経年的に低下し (札幌夏: 1997年から2004年, $y = -0.012x + 24$, $p < 0.01$; 金沢夏: 1997年から2010年, $y = -0.012x + 24$, $p < 0.01$; 新宿夏: 1997年から2004年, $y = -0.0044x + 8.9$, $p = 0.02$; 札幌冬: 1997年から2010年, $y = -0.072x + 15$, $p < 0.01$; 金沢冬: 1997年から2008年, $y = -0.012x + 24$, $p < 0.01$; 新宿冬: 1997年から2005年, $y = -0.0050x + 10$, $p < 0.01$)、2013/2014年 (0.010 - 0.046) には石炭燃焼が示唆される値へと近づいていた。しかし、札幌、金沢、新宿/相模原のいずれにおいてもサンプリング地点周辺には石炭燃焼施設等はなく、Pyr濃度も低下している (いずれの地点、季節も $p < 0.01$) ことから[1-NP]/[Pyr]比の低下が石炭燃焼



図(1)-9 日本の都市における季節別の大気中[1-NP]/[Pyr]濃度比の経年変動

等低温燃焼発生源からのPAH発生量の増加によるとは考えにくい。[1-NP]/[Pyr]比低下のもう一つの要因としては、ディーゼル車等の高温燃焼発生源からの1-NP排出量の低下が考えられる。これまでに、日本の都市域におけるPAH、NPAHの主な発生源は自動車、特にディーゼル車であることが明らかにされている。

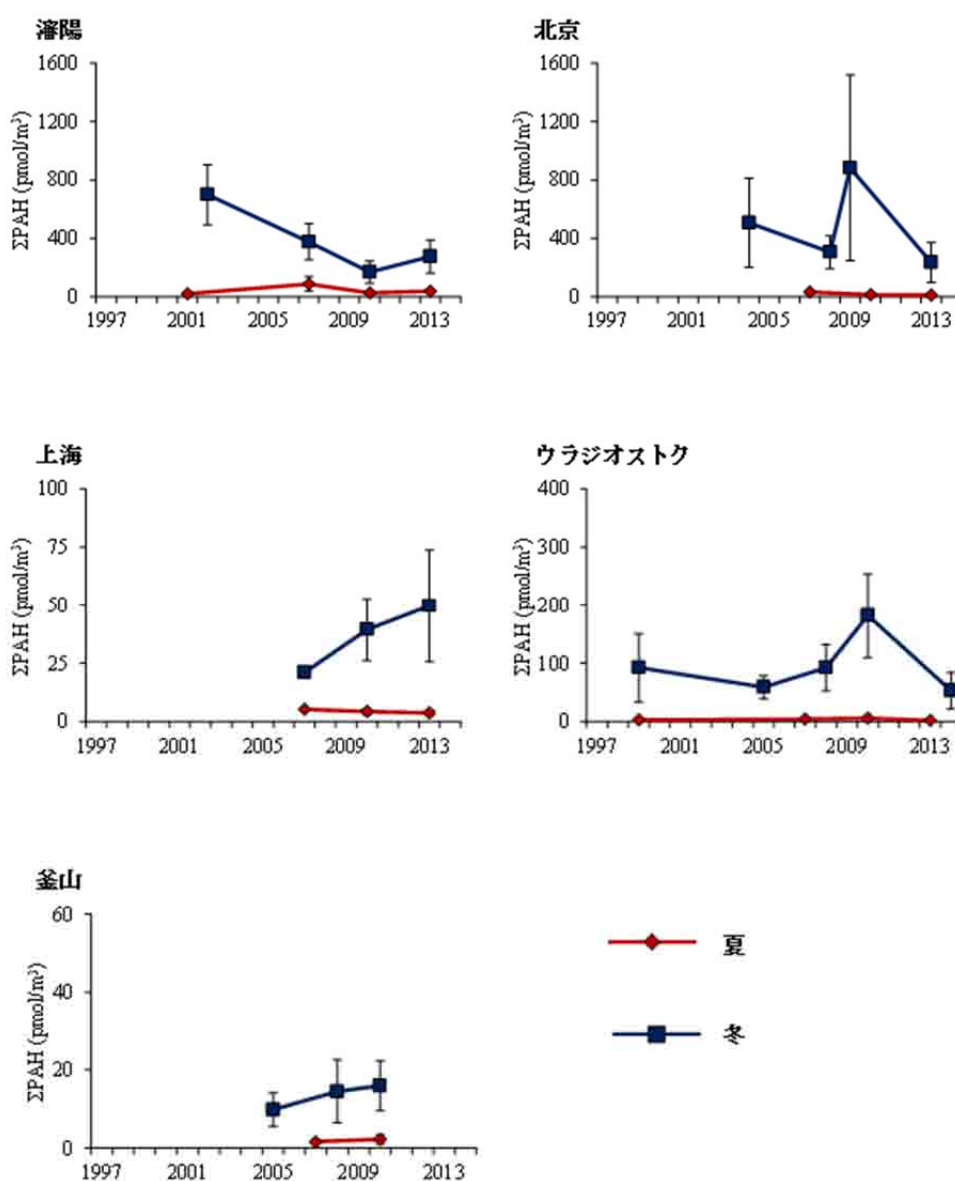
1997年より、わが国では自動車排ガス規制が段階的に強化されてきた。具体的には、ディーゼル重量車に対する排出ガス規制（新車におけるNO_x、particulate matter (PM) 排出量規制）として1997年に長期規制（NO_x: 5.80 g/kWh、PM: 0.49 g/kWh）、2003年に新短期規制（NO_x: 3.38 g/kWh、PM: 0.18 g/kWh）、2005年に新長期規制（NO_x: 2.0 g/kWh、PM: 0.027 g/kWh）、2009年にポスト新長期規制（NO_x: 0.7 g/kWh、PM: 0.010 g/kWh）が適用されてきた。さらに、大都市圏（新宿、相模原を含む）では使用過程車に対する規制としてNO_x・PM法が適用されたことに加えて、新宿、相模原は東京都環境確保条例の対象地域でもある。NO_x・PM法指定区域内では基準値を満たさない車両は車検に通らず、また、2007年の改正では指定地域へ流入する自動車を使用する事業者に対するNO_x等の排出抑制計画の提出と定期報告の義務化などにより、局地汚染や流入車対策が強化された。東京都環境確保条例では登録地がどこであるかにかかわらず、基準値を満たさないディーゼル車は区域内の走行を禁止した。これら自動車排ガス規制の強化により、ディーゼル車、ガソリン車からのNO_x、PM排出が低減し、さらに、PAH、1-NPの排出も減少していることが確認されている。また、日本では自動車登録台数は増加を続けている（1997年 70×10⁶台 から 2014年 77×10⁶台）のに対し、ディーゼル自動車登録台数に限っては減少を続けている（1997年 13×10⁶台、全登録台数の19% から 2014年 6×10⁶台、7.8%）。このため、札幌、金沢、新宿/相模原における[1-NP]/[Pyr]比の低下は自動車排ガス規制によりディーゼル車からのPAH、NPAH排出が減少したためと考えられる。自動車エンジン内での1-NP生成速度を v 、反応速度定数を k とすると、1-NP生成は式(1)により表され、反応速度はPyr、NO_x両者の濃度に依存していることがわかる。

$$v = k[\text{Pyr}][\text{NO}_x] \quad (1)$$

[1-NP]/[Pyr]比の低下は自動車排ガス規制によりPyr、NO_x排出が共に減少し、相乗効果により1-NPの濃度が親化合物であるPyrの濃度以上に低下したためと考えられた。また、[1-NP]/[Pyr]比の低下が特に金沢で大きいのは、金沢のサンプリング地点は沿道地点にあたり、より自動車排ガスの変動の影響を反映しやすいためと考えられた。北九州はこれまでに述べた3都市域とは異なり、[1-NP]/[Pyr]比は18年間低値で推移しており、顕著な変動は認められなかった（夏: $p = 0.77$; 冬: $p = 0.08$ ）。北九州のサンプリング地点近傍には製鉄所があり、1997年から現在まで一貫して製鉄所での石炭燃焼が北九州におけるPAH、NPAHの主要発生源であると考えられた。また、上述のように北九州市のある福岡県の鉄鋼・非鉄・窯業土石業分野における石炭の最終エネルギー消費量は1997年から2009年にかけて低下しており、北九州におけるPAH、NPAH濃度の低下の背景には工業分野での石炭消費量の低下があるものと考えられた。しかし、石炭燃焼の特徴であるPAH濃度のみの著しい上昇は2014年冬に見られ、サンプリング地点近傍にある製鉄所の影響が考えられた。

一方、中国、韓国及びロシアの都市の大気中ΣPAH濃度の経年変動は都市により、また季節によって大きく異なっていた（図(1)-8）。夏においては、北京では2007年から2013年まで経年的な低下が確認され（31から12 pmol/m³、 $p < 0.01$ ）、上海では低濃度で低下幅は小さいものの、同じく

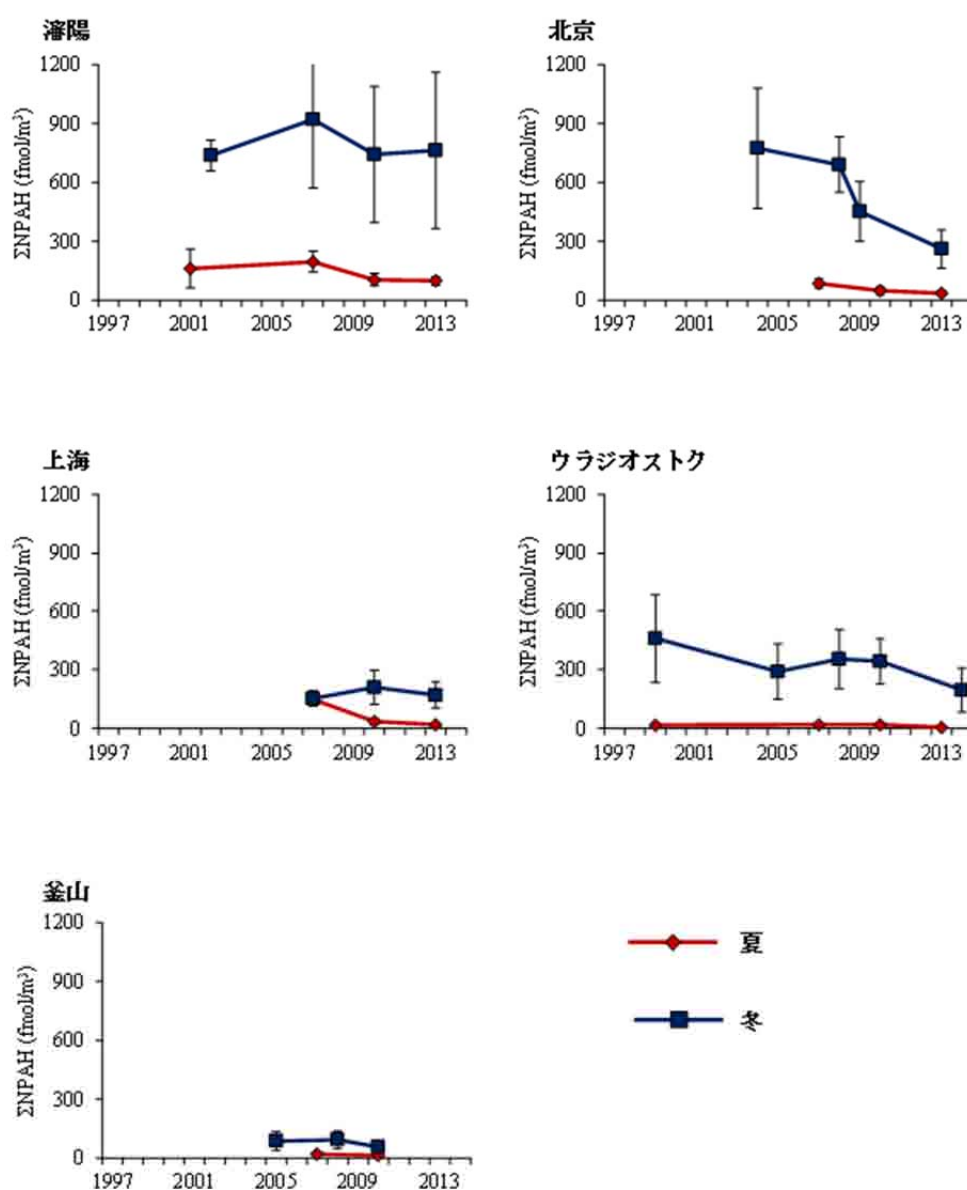
2007年から2013年まで低下傾向があった（5.2から3.6 pmol/m³）。瀋陽では2001年から2013年まで濃度が上昇しており（20から37 pmol/m³、 $p = 0.02$ ）、2007年（88 pmol/m³）には特に高濃度となっていた。ウラジオストクでは2010年（5.2 pmol/m³）にやや高いものの、1999年から2013年まで大きな変動はなかった（2.6から1.7 pmol/m³、 $p = 0.48$ ）。釜山では低濃度で2007年と2010年の間で変動はなかった（1.6から2.3 pmol/m³）。冬においては、北京では2009年に高濃度（880 pmol/m³）となったことを除き、2004年から2013年まで継続して低下がみられた（510から240 pmol/m³、 $p = 0.02$ ）。瀋陽では2002年から2010年まで濃度が低下しており（700から170 pmol/m³、 $p < 0.01$ ）、2013年は2010年と同程度の濃度となった（270 pmol/m³）。上海ではばらつきが大きいものの2007年から2013年まで濃度は上昇傾向があった（21から50 pmol/m³）。ウラジオストクでは2008年（92 pmol/m³）と2010年（180 pmol/m³）に濃度が高いものの、2014年の濃度は1999年に比べ低下の傾向が見られ



図(1)-10 中国、韓国及びロシアの都市における季節別の大気中ΣPAH濃度の経年変動

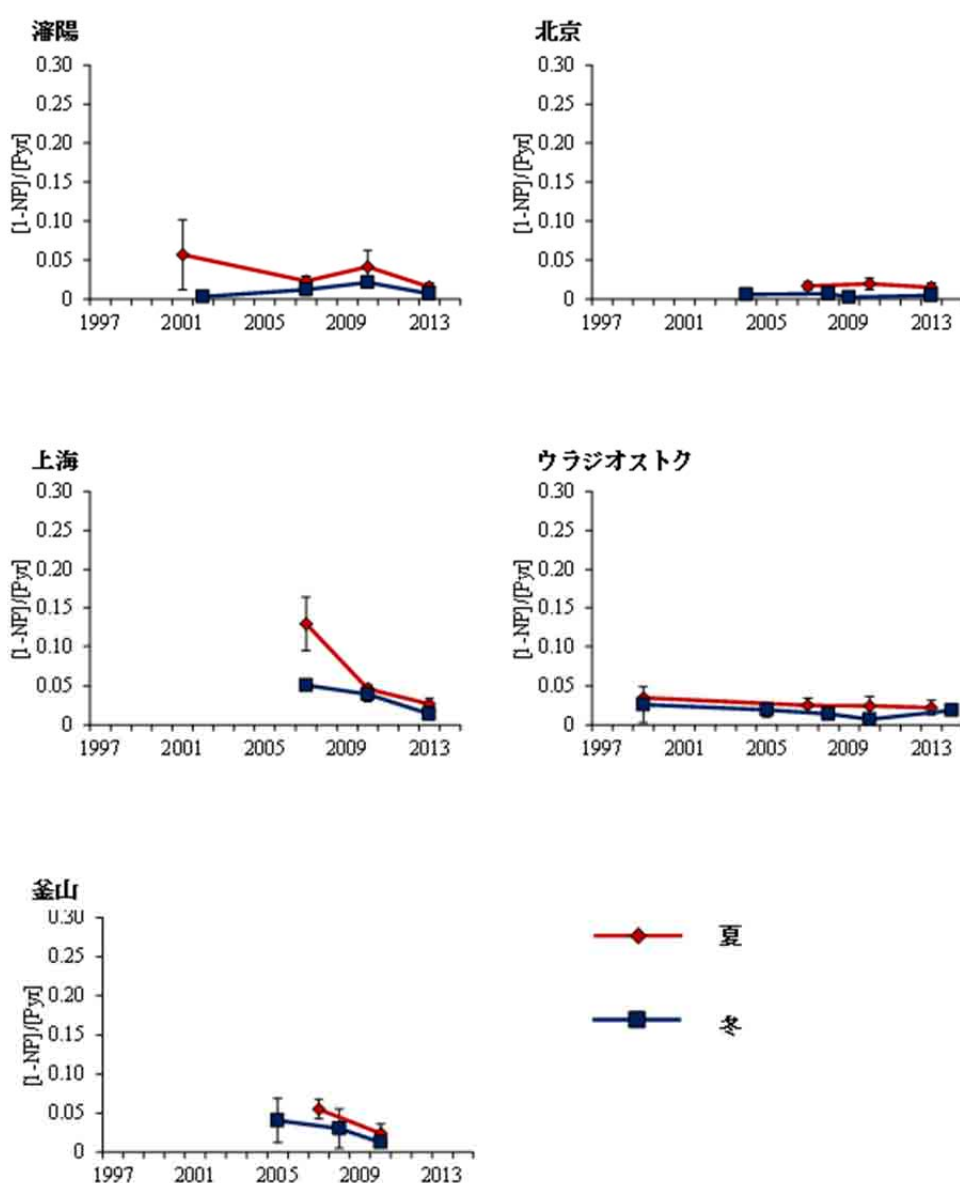
た(92から53 pmol/m³)。釜山では2005年から2010年まで上昇していた(9.9から16 pmol/m³、 $p = 0.02$)。

大気中ΣNPAH濃度の経年変動も、中国の都市により、また季節により大きく異なっていた(図(1)-11)。夏においては、中国の3都市とも2001年あるいは2007年から2013年まで低下していた(北京: 86から36 fmol/m³、 $p < 0.01$; 瀋陽: 160から99 fmol/m³、 $p = 0.04$; 上海: 150から20 fmol/m³、 $p < 0.01$)。しかし、冬においては、北京で2004年から2013年まで濃度が低下していた(780から260 fmol/m³、 $p < 0.01$)が、瀋陽、上海では初期と2013年で大きな差はなかった(瀋陽: 740から760 fmol/m³、 $p = 0.96$; 上海: 150 fmol/m³から170 fmol/m³、 $p = 0.98$)。ウラジオストクでは夏は低濃度で推移し、冬はPAH濃度と同様に2008年(350 fmol/m³)と2010年(340 fmol/m³)にやや上昇したが、1999年から2014年まで低下していた(460から200 fmol/m³、 $p = 0.01$)。釜山では夏と冬ともに低濃度で推移し明確な変動は認められなかった(夏: 20から13 fmol/m³; 冬: 86から57 fmol/m³)。



図(1)-11 中国、韓国及びロシアの都市における季節別の大気中ΣNPAH濃度の経年変動

大気中[1-NP]/[Pyr]比は(図(1)-12)、中国の都市では、夏はいずれの都市でもその値(0.012 - 0.13)が比較的大きいことから主要発生源は自動車と考えられた。しかし、いずれの地点でも夏の Σ NPAH濃度は低下しており、瀋陽、上海では[1-NP]/[Pyr]比も低下、あるいは低下傾向にあった(瀋陽: 0.057 から0.016、 $p = 0.07$; 上海: 0.13 から0.026、 $p < 0.01$)。中国では近年の急激な経済発展とともに一次エネルギー消費量も増加を続けており、都市大気汚染も深刻化しているが、近年は積極的な環境政策の導入も行われている。例えば瀋陽では2003年から東北振興政策により工場の郊外移転、燃焼効率の悪い石炭ボイラーの撤去などが行われ、2006年には石炭消費を抑える地中熱利用ヒートポンプの普及が始まった。



図(1)-12 中国、韓国及びロシアの都市における季節別の大気中[1-NP]/[Pyr]濃度比の経年変動

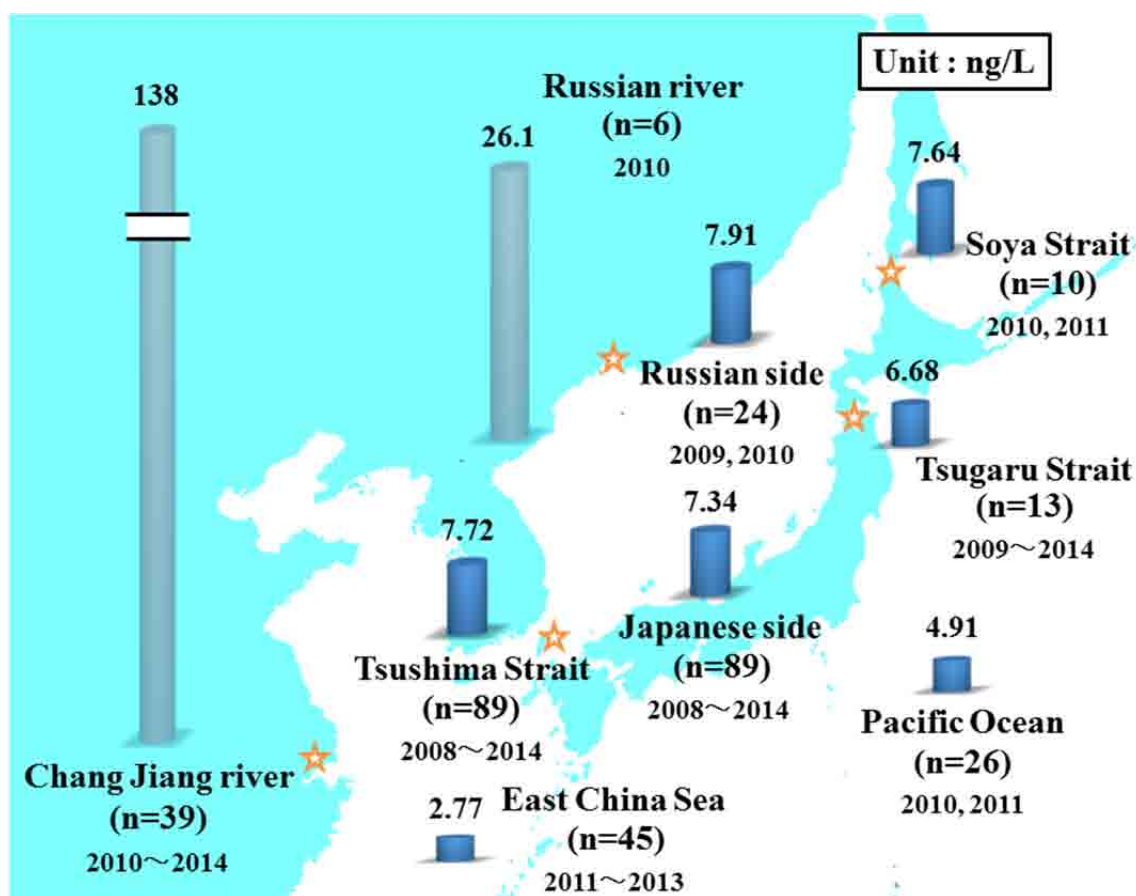
また、北京や上海でも2008年北京オリンピックや2010年上海国際博覧会へ向けた環境政策として市周辺の石炭燃焼施設の改善、排ガス脱硫/脱窒素装置の導入、新型バスの導入などの公共機関の改善、市内の緑化、工場の郊外移転などが行われている。さらに、近年の中国では自動車台数の増加も著しいが、自動車排ガスへの規制の強化も進んでいる。2013年にはEURO4相当まで規制が強化された。このため、夏 Σ PAH濃度の低下は上記の自動車排ガス規制による効果と考えられた。一方、 Σ PAH濃度は北京、上海で低下しているものの、その組成では4環PAHの割合上昇と6環PAHの割合低下があり、また、瀋陽、上海では[1-NP]/[Pyr]比も低下傾向にある。このため、上述の政策等によりPAH濃度も低下しているものの、政策は自動車等多環PAHを多く排出する高温燃焼発生源からの影響低下に及ぼす効果のほうがより大きく、低温燃焼発生源からの寄与は相対的に増加しているものと考えられた。冬の[1-NP]/[Pyr]比が北京では低値で推移しており（0.002 - 0.007）、上海では低下しているものの比較的值が大きく（0.014 - 0.051、 $p < 0.01$ ）、主要発生源はそれぞれ石炭燃焼、自動車と考えられた。瀋陽では初期は石炭燃焼が主要発生源と考えられたが、その後、2010年まで値が上昇しており（0.003から0.021、 $p < 0.01$ ）、2010年の主要発生源は自動車と推定された。しかし、2013年には再び低値（0.007）を示し、再度低温燃焼発生源からの寄与が増大したと考えられる。このため、上海では夏冬ともに自動車の寄与が大きく、冬の瀋陽、北京では石炭暖房の使用により近傍に存在する低温燃焼発生源からの寄与が大きくなることが示唆された。

ロシアの極東地域に位置するウラジオストクでは、夏は[1-NP]/[Pyr]比（0.022 - 0.034）から自動車と推定された。また、 Σ PAH濃度や Σ NPAH濃度、それらの組成いずれにも大きな変動はなく、発生源に大きな変化はないと考えられた。冬の[1-NP]/[Pyr]比は1999年から2010にかけて低下し（0.026から0.007、 $p < 0.01$ ）、2014年にはやや上昇した（0.018、 $p < 0.01$ ）。近年のウラジオストクはロシアのアジア進出の拠点として再開発が進んでおり、2012年9月にはAPEC首脳会議が開かれ、APECに向けたインフラ整備では2007年から2012年の間に約2兆円に登る投資が行われたとされる。このため、2010年の冬に Σ PAH濃度が上昇し、4環PAHの割合が上昇、[1-NP]/[Pyr]比が低下した理由として、2012年APEC開催へ向けた急激なインフラ整備の影響が考えられた。その影響が低下した2014年には、[1-NP]/[Pyr]比も再度上昇し、自動車などの高温燃焼発生源からの寄与が増大したと考えられた。

韓国の釜山では、[1-NP]/[Pyr]比（0.012 - 0.055）がやや高値であることから、釜山における主要発生源は夏、冬ともに自動車と考えられた。しかし、[1-NP]/[Pyr]比は日本と同様に夏、冬ともに低下していた（夏：0.055から0.0024、 $p < 0.01$ ；冬：0.040から0.012、 $p < 0.01$ ）。前述のように、釜山では Σ NPAH濃度に変化がないのに対し、 Σ PAH濃度は冬に上昇しており、PAHの組成では夏、冬ともに4環PAHの割合が上昇している。このため、釜山においても日本と同様に低温燃焼発生源から寄与が相対的に増大している可能性がある。

（３）日本海、周辺海及び関連河川のPAH

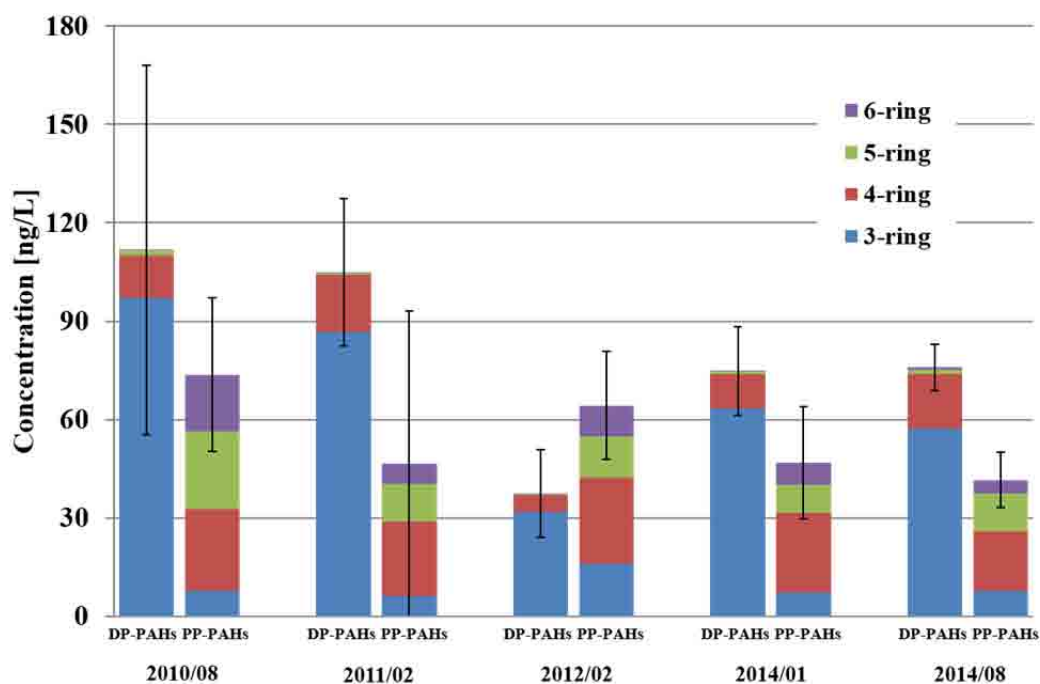
2008年～2014年に採取した日本海及び周辺海域表層水・周辺河川表層水の13種PAHの総濃度（T-PAHs濃度）をまとめて図(1)-13に示した。なおPAH濃度は、日本沿岸（東経132～139度、北緯35～40度）、ロシア沿岸（東経130～138度、北緯40～46度）、対馬海峡（東経127～131度、北緯33～36度）、津軽海峡（東経139～142度、北緯41～42度）、宗谷海峡（東経141～143度、北緯45



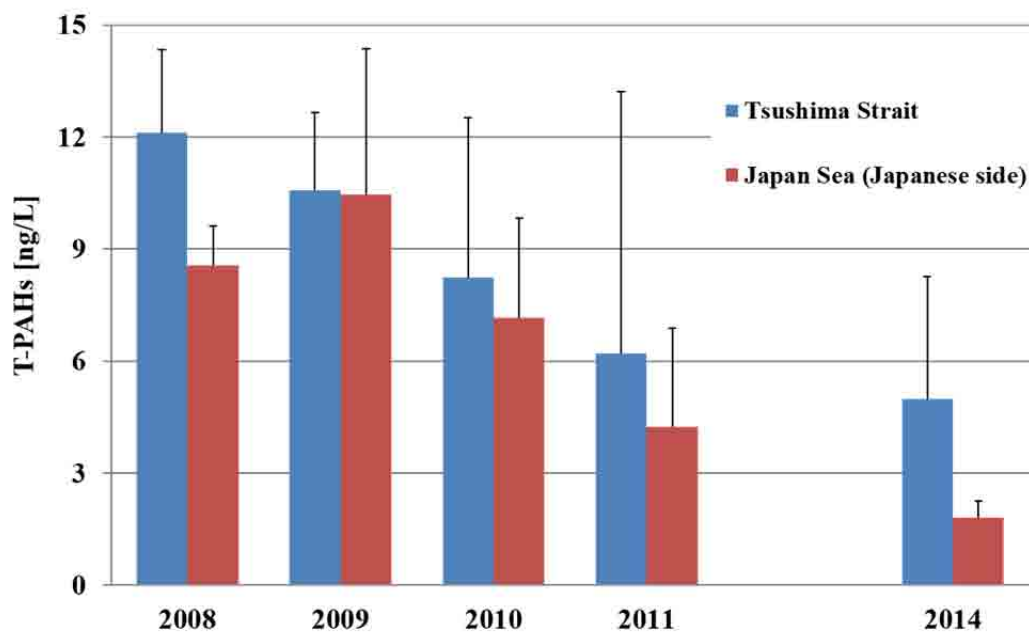
図(1)-13 日本海及び関連河川の総PAHs 濃度

～46度)、太平洋（東経140～145度、北緯35～41度）、東シナ海（東経122～129度、北緯25～31度）のそれぞれの範囲内で得られた値の平均値とした。

日本沿岸のPAH濃度は太平洋と比較して高い値を示した。日本沿岸の濃度は同時期に採取したロシア沿岸よりも高かったことは、リマン海流よりも対馬海流の方が汚染されていることを示唆している。また、ロシア沿海州の6河川や中国の長江のPAH濃度は海洋より非常に高い値を示し、特に長江のPAH濃度は日本海の約20倍の値を示した。長江は日本海の主要PAH汚染源のひとつと考えられており、本研究では、2010年～2014年の間に夏に2回、冬に3回長江河川水を採取し、PAH濃度を測定した（図(1)-14）。DP-、PP-PAHのいずれの濃度も季節の違いを考慮しても減少傾向にあった。中国においては、2011年～2015年に、環境汚染物質の排出削減を目標とした第12次5カ年計画のひとつとして汚染の原因となる廃棄物の処理能力の増強をあげており、水質面では都市の生活排水や食品・農産物加工、石油化学などの工場排水、飼育場の廃棄物を処理する設備の建設を、大気面では火力発電所や鉄鋼など重工業における脱硫・脱硝化を推進している。実際に、2014年までに二酸化硫黄とCODについては目標が達成されており、NO_xとアンモニア性窒素についても達成が見込まれているなど、汚染物質の削減が進んでいると推定される。長江においてPAH濃度が減少傾向にあるのも、こうした環境政策によるものだと考えられる。また、長江の河川流量には明確な季節変動があり、冬季は約 1×10^4 m³/s、夏季は年変動が大きく $4 \sim 6 \times 10^4$ m³/s程度とされて



図(1)-14 長江（中国）の総PAH濃度の経年推移



図(1)-15 対馬海峡と日本海（日本沿岸）の総PAH濃度の推移

いる⁷⁾。この季節変動を考慮に入れて日本海へのPAH負荷を考えると、夏の長江の濃度低下が、日本海の汚染軽減に大きく寄与したと考えられる。

日本海内部の平均総PAH濃度は、概ね海水の流入口である対馬海峡付近の濃度より少し低いレ

ベルで並行して減少傾向にあった（図(1)-15）。対馬海峡へのPAH移入量が低下している原因として、上述したように対馬海峡の上流に位置する東シナ海あるいは長江河川水におけるPAH濃度の減少が考えられる。2014年の日本海におけるPAH濃度は1.81 ng/Lであり、調査を開始した2008年の値（8.56 ng/L）の1/5程度まで減少している。しかし、日本海と同じく閉鎖的な海域である地中海など世界の他の海洋と比べると、その濃度レベルは依然として高い（表(1)-4）⁸⁻¹¹⁾。

表(1)-4 世界の主要海域の 総PAH濃度

海域	濃度 [ng/L]	参考文献
西部地中海	0.26-1.29 (0.54) ^a	Marrucci <i>et al.</i> , 2013
Aegean Sea	0.19-1.77 (1.07) ^a	Lammel <i>et al.</i> , 2015
北部大西洋	0.25-0.47 (0.35) ^b	Nizzetto <i>et al.</i> , 2008
西部大西洋	0.058-0.23 (0.16) ^b	Nizzetto <i>et al.</i> , 2008
大西洋	0.016-0.94 (0.11) ^c	Lohmann <i>et al.</i> , 2013
日本海	1.15-2.48 (1.81) ^a	This study

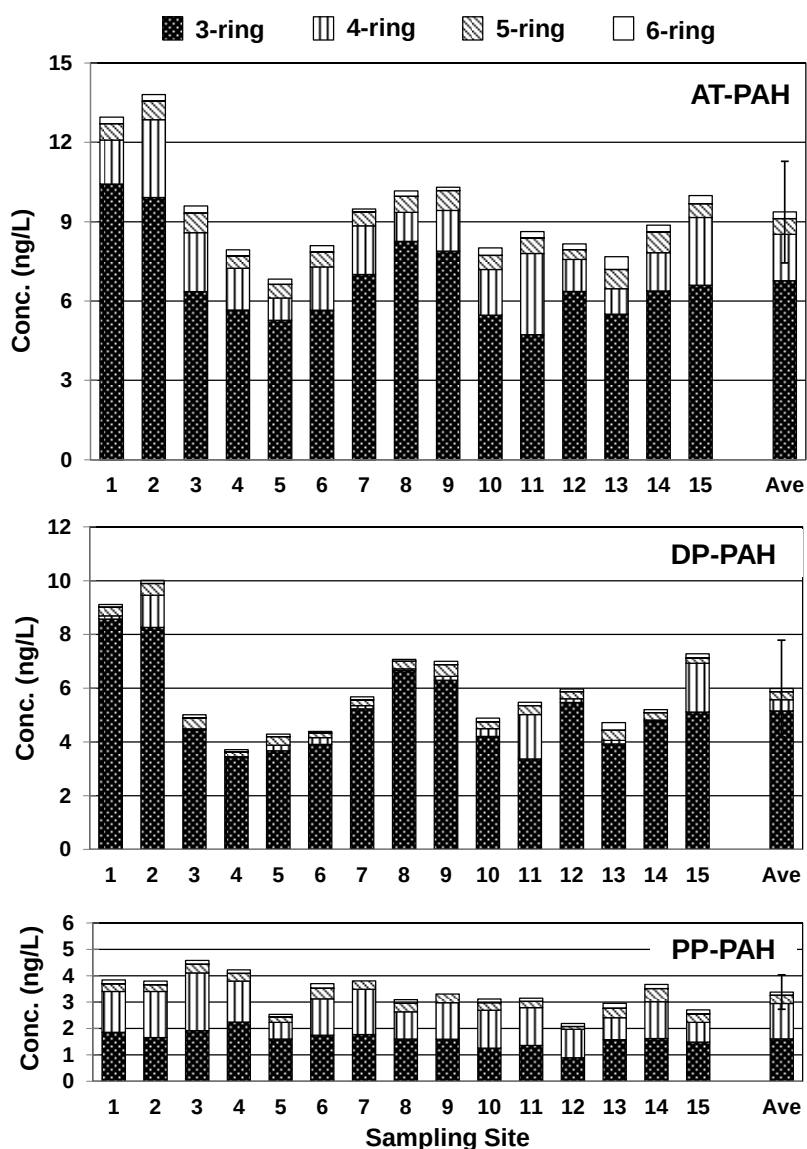
^a: [Ace] + [Fle] + [Ant] + [Flu] + [Pyr] + [BaA] + [Chr] + [BbF] + [BkF] + [BaP] + [DBA] + [BPe] + [IDP]

^b: [Ace] + [Ant] + [Flu] + [Pyr] + [BbF] + [BkF] + [BaP] + [BPe]

^c: [Ant] + [Flu] + [Pyr] + [BaA] + [Chr]

2008年8月の航海で採取した日本海（日本沿岸）表層海水の総PAH (T-PAHs) 濃度分布4を図(1)-16に示した。対馬海峡付近（Site 1～3）で濃度が高い傾向にあり、これは東シナ海からPAH汚染海水が流入していることを示唆している。対馬海峡には対馬を挟んで韓国側の西水道と日本側の東水道があり、対馬海流は対馬によって2本に分岐している。東水道を通る海流は日本列島に沿って流れるが、島根県沖の隠岐諸島の西側で北上するものに分岐し、能登半島付近で再び合流して日本列島に沿って北上する。一方、西水道を通る海流は朝鮮半島に沿って北上するが、こちらも最終的には東水道を通る海流と合流する¹²⁾。したがって、海流の合流地点付近であるSite 8、9でも濃度が高くなったと考えられる。また、これまでに対馬海峡付近で採取した全サンプルを西水道と東水道で分けてみると、平均T-PAHs濃度は前者で 8.88 ± 5.80 ng/L、後者で 5.86 ± 3.80 ng/Lとなり、ばらつきはあるものの韓国側の方が汚染されていることが示唆され、このことも濃度分布に反映されたと考えられる。

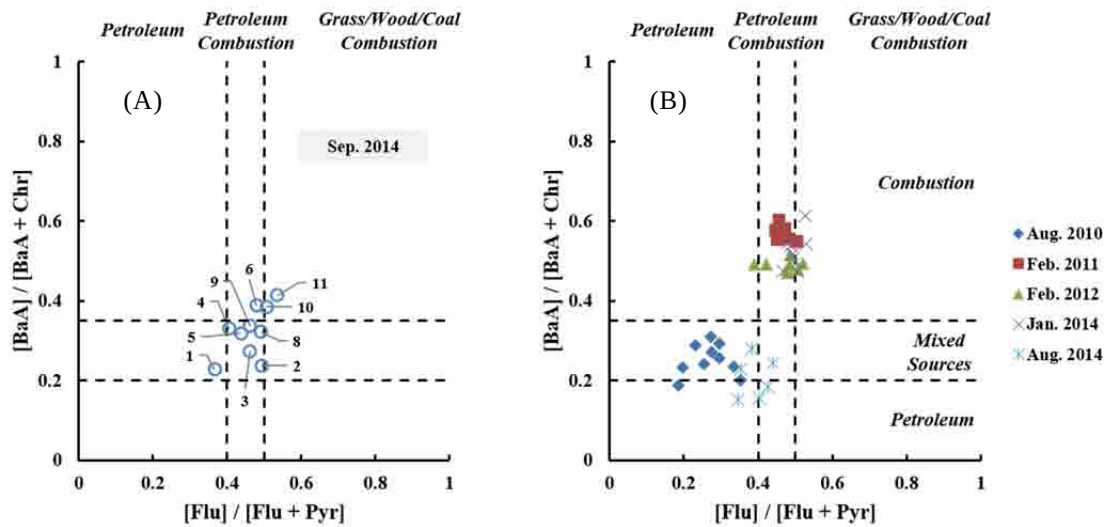
水環境中のPAHについて、いくつかのPAHの異性体比から発生源を推定する方法が報告されている¹³⁾。本研究では粒子相における[Flu] / [Flu + Pyr]比と[BaA] / [BaA + Chr]比を2014年の日本海のサンプル（図(1)-16のSite 1～6、8～13）と、日本海の汚染源として考えられる長江のサンプルに適用した（図(1)-17）。[Flu] / [Flu + Pyr]比は、<0.4で原油、0.4～0.5で原油燃焼、>0.5で草/木材/石炭燃焼であり、[BaA] / [BaA + Chr]比は、<0.2で原油、0.2～0.35で原油と燃焼の混合型、>0.35で燃焼とされている。図(1)-17 (A)から、日本海海水中において溶存相では3環PAHが、粒子相では4環以上のPAHが支配的であることが分かった。また、図(1)-17 (B)から、長江のサンプルにおいても同様の傾向がみられた。このことは、大気中でガス状の3環PAHは海水に溶解することで溶存相として存在し、一方、大気中で粒子状の4環以上のPAHは降雨などにより粒子に付着した状態で海



図(1)-16 日本海（日本沿岸）表層海水中的PAH濃度

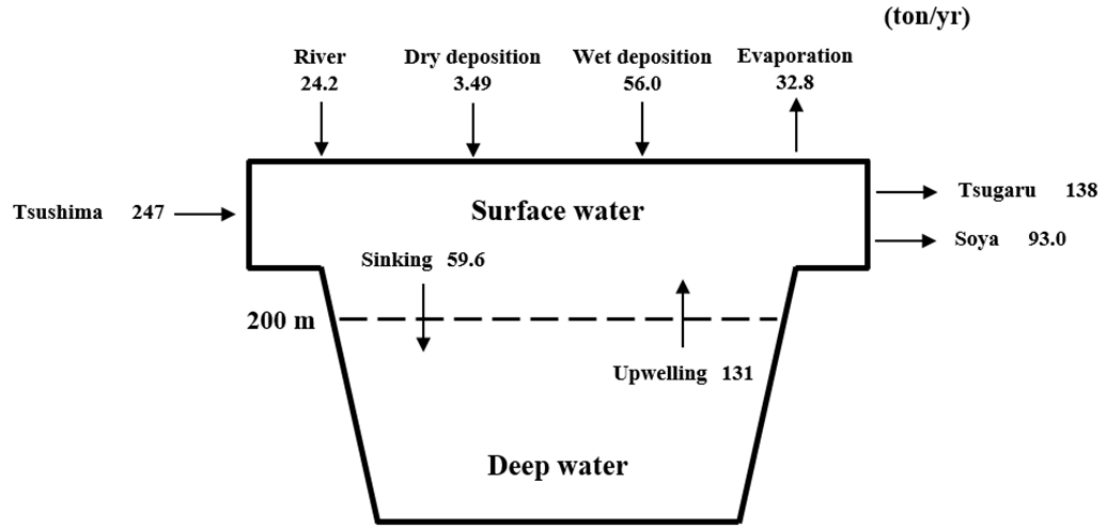
洋へ移入することで海水中でも粒子相として存在していると考えられる。また、図(1)-17 (B)から、長江の発生源は季節による違いがみられ、夏は原油由来、冬は燃焼由来であることがわかった。これは、夏は運航船などからの原油流出が、冬は暖房器具からの燃焼粉塵が長江のPAH汚染に寄与していると考えられる。一方、日本海のサンプルでは、ほとんどの地点で原油と燃焼の混合型と推定され、対馬海峡から離れるにつれて燃焼の寄与が大きくなる傾向を示した。これは、日本海のPAH汚染には長江の寄与以外に、日本海や港を航行する船舶からの排出油や河川・大気を経由した地元由来の燃焼ガス・粉塵の寄与もあることを示唆している。

PAHのような汚染物質は海流や河川、大気を通じて海洋に到達する。上述した様に、日本海（日本沿岸）表層海水中的のPAH濃度は2008年以降減少傾向にある。また、能登半島輪島サイトで観測される大気中PAH濃度も2009年以降は減少している。従って、海洋及び大気中PAH濃度はこの期間に最大値を示した年（2008年度、2009年度）と最小値を示した年（2013年度）を用いて海流、



図(1)-17 (A) 日本海（日本沿岸）と (B) 長江の $[BaA]/[BaA+Chr]$ と $[Flu]/[Flu+Pyr]$

河川及び大気によるPAH移動量を算出し、日本海におけるPAH収支を概算した。なお、計算に必要な海水移動量、河川水移動量、PAH乾性沈着量、PAH湿性沈着、粒子相/ガス相間のPAH分配係数は文献値を用いた。また、計算には4～6環の10種PAH（Flu、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、BPe、IDP）を用いた。その結果、日本海へのPAH移入源としては対馬海流の寄与が最も大きく（247 ton/yr、このうち長江由来42.2 ton/yr）、大気（59.5 ton/yr）がこれに次ぎ、日本海に直接注ぐ河川の寄与（24.2 ton/yr）はこれらより小さいことが推算された（図(1)-18）。さらに、2013年度の能登半島輪島サイトで捕集した降水のPAH測定結果を考慮に入れて大気由来の様態別PAHの寄与を試算した結果、乾性沈着（3.49 ton/yr）より湿性沈着（56.0 ton/yr）の方が大きく、降雨時に海洋へのPAH負荷が大きくなることがわかった。以上から、日本海のPAH汚染主要移入ルートは対馬海流と大気であること、両ルートの濃度は低下傾向を示し、日本海のPAH汚染が改善傾向にあることを明らかにすることができた。



図(1)-18 日本海のPAH収支

一方図(1)-18では、日本海からのPAH移出量は、海流から231 ton/yr、ガス相/表層水間のPAH移動量32.8 ton/yr、合計264 ton/yrと算出された。移入量と移出量の差は66.1 ton/yrとなった。また、水深200 mを境とした表層水/深層水間のPAH移動量を考慮すると、表層水（水深200 m以浅）に限ったPAH蓄積速度は138 ton/yrとなるが、実際の日本海表層水中のPAH濃度は減少傾向にある。従って、収支計算の細部の精緻化には、底質への蓄積に加えて光分解や生物分解といったPAH分解反応を考慮する必要がある。

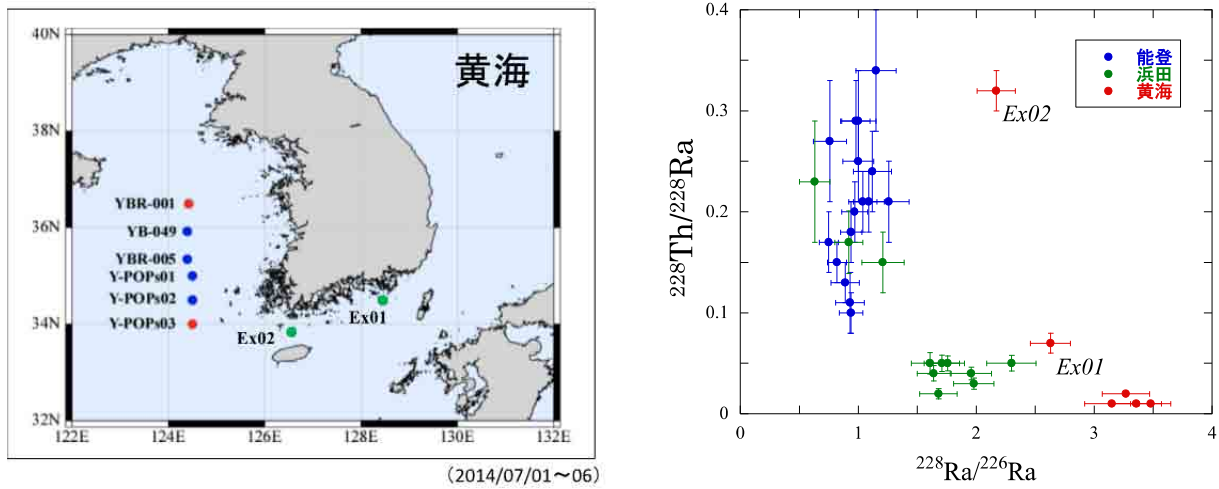
（４）日本海の放射性物質

本研究では、有害化学物質としてのPAHsとともに、放射性物質について日本海域における動態解析を行い、潜在的な脅威に備える基礎情報を整備する必要がある。そこで、2012年6月～2012年10月に実施された4回の調査航海（飛鳥II、蒼鷹丸、天鷹丸、昭洋丸）において採取した約20Lの表層海水について、放射性セシウム（ ^{134}Cs と ^{137}Cs ）の放射能濃度をリンモリブデン酸アンモニウムへ捕集後に、世界でもトップレベルの極低放射能濃度測定が可能な金沢大学 環日本海域環境研究センター 尾小屋地下実験施設において測定した。その結果、日本海表層海水中の ^{134}Cs は検出限界以下（0.1 mBq/L程度に相当）の濃度レベルであり、東京電力福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウムの日本海への新たな流入は起こっていないことが確認出来た。しかしながら、2015年9月の北光丸調査航海で採取した表層海水では、0.10～0.18 mBq/Lの ^{134}Cs 放射能濃度が検出された。この結果は、北太平洋亜熱帯モード水により冬季に沈み込んだ海水が黒潮・黒潮続流によって東へ輸送されるとともに、再循環によって南西方向へ運ばれ、その一部が黒潮に移行し、黒潮から分岐して形成する対馬海流に取り込まれて東シナ海を経由して日本海へ流入する経路が考えられる。

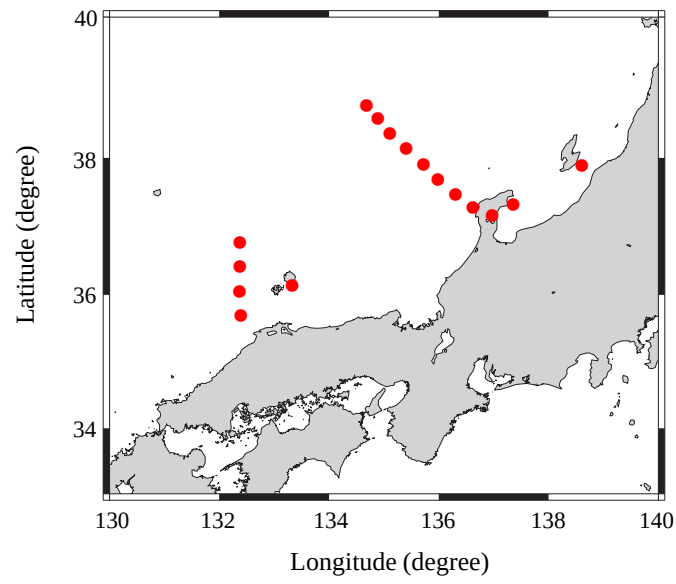
一方、海洋環境におけるPAH類の動態把握のために、放射性核種の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能濃度比をトレーサーとした水塊移動を検討するとともに、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 放射能濃度比による海水からの粒子除去の指標としての妥当性を2012年7月に日本海表層で採取された海水の $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比の水平分布より検討した^{14, 15)}。 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比は、対馬海流沖合分枝（～0.1）＜対馬海流沿岸分枝（0.1～0.3）＜リマン海流（0.2～0.3）と、海流毎に異なる傾向があることが明らかとなった。この結果から、対馬海流の沿岸分枝に比べ、沖合分枝の方が海水からの粒子除去が強いことが考えられる。またこれらの結果は、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比がPAH類の動態解析に適用可能であることを示唆している。

夏季に日本海へ流入する大陸棚底層水の特性を評価するため、黄海の表層水を採取し（図(1)-19）、水塊流動のトレーサーとして $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能濃度比（以後、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比と表記）を測定するとともに $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比を測定し、日本海表層水の測定結果と比較した。図(1)-20に示したデータは、能登半島沖は2月と6月、浜田沖は3月と7月、8月、黄海は7月のデータをプロットした。黄海の表層水は、大陸棚に近いEx02では高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比と $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比を示したが、水塊が移動するEx01では $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比は急激に減少した。一方、黄海表層水では $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が低く、粒子によるThの除去が活発に起こっていることが考えられる。なお、黄海表層水について、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 放射能濃度を測定した結果、 ^{134}Cs 放射能濃度は検出限界以下（＜0.1 mBq/L）、 ^{137}Cs 放射能濃度は1.1～1.8 mBq/Lと事故前の濃度レベルであり、東京電力福島第一原子力発電所事故の影響は殆ど認められない。

日本海域における物質動態研究では、東シナ海から日本海にいたる海洋表層からの物質の粒子



図(1)-19 黄海を中心とした表層海水の採取地点

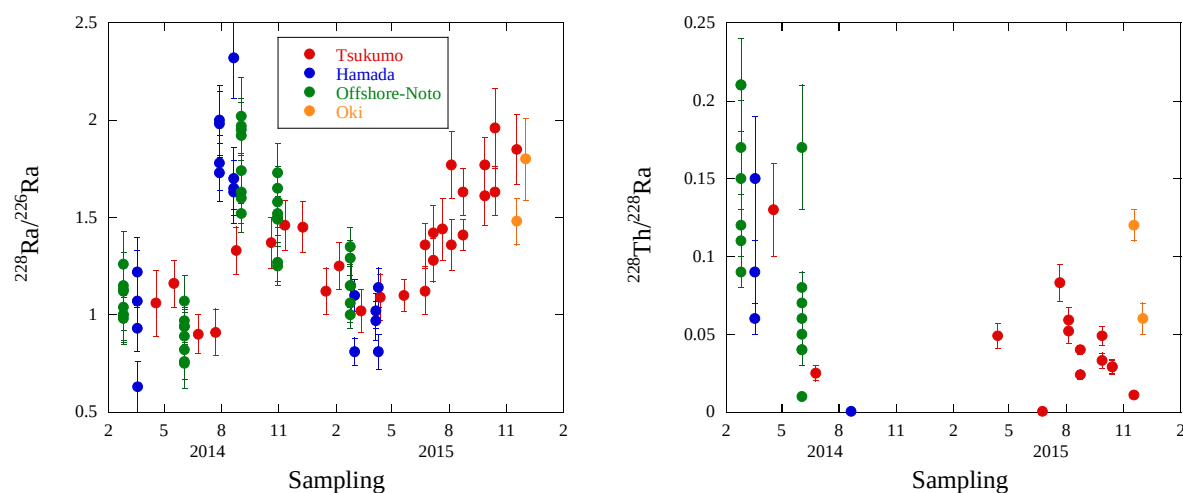


図(1)-21 日本海の調査観測点

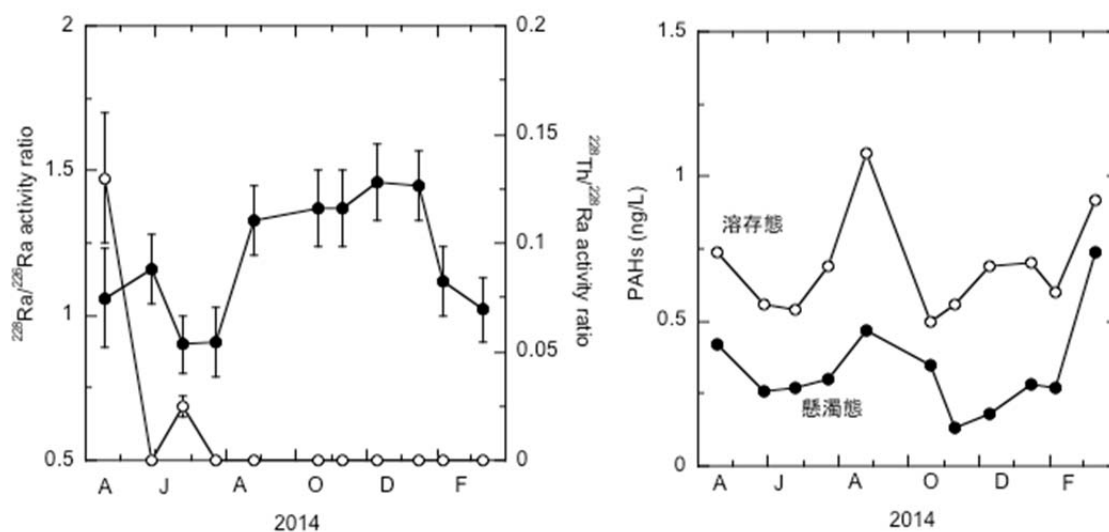
除去メカニズムを検討するため、日本海表層海水の $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 放射能濃度比（以後、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比と表記）の季節変動を石川県能登半島沖測線の8測点と島根県浜田沖測線の4測点で平成26年から夏季と冬季の観測を開始した（図(1)-21）。また、石川県能登半島の九十九湾においては平成26年4月、島根県隠岐の島では平成27年11月より表層海水の採水を開始した（図(1)-21）。図(1)-22にはその結果をまとめた。浜田沖の測線上では夏季に低い $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比を示す顕著な季節変動が認められた。井上らは東シナ海表層の $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が冬季に最大値を示す季節変動を示すことを報告している^{16, 17)}。これらの結果より、今回、浜田沖の測線で観測された $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比の変動は、大陸側浅層海水の生物活動と黒潮への混合割合の変化と考えられる。また、水塊流動のトレーサーとしての $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は、8月から12月にかけて1.33～1.46とその他の月に比べて高い値をとり、東シナ海

底層水の寄与を示している。一方、粒子の除去トレーサの $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比は、4月と6月に0.025～0.13の値であるが、それ以外の月では ^{228}Th の放射能濃度が検出限界以下であった。上述した様に、東シナ海表層水の $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が冬季に最大値を示す季節変動を示す。また、2014年3月の島根県の浜田沖の観測では、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が0.1前後、能登半島沖の測線では、3月の表層水が0.15前後の値であることより、九十九湾の4月の観測結果は、粒子による除去がそれほど高くはない結果を反映していると考えられる。一方、能登半島域では6月に $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が0.05前後、浜田沖の7、8月には0.01程度まで減少した。これらの結果より、九十九湾での7月以降で ^{228}Th 放射能濃度が検出限界以下のために $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比が検出限界以下なのは、能登半島の測線から九十九湾にかけて活発な粒子の除去機構が作用している可能性が考えられる。

九十九湾における表層海水のPAHs濃度は、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比とともに $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比を図(1)-23に示した。表層海水の溶存態のPAHs濃度は0.50～1.08 ng/L、懸濁態は0.13～0.74 ng/Lの濃度範囲を示し、



図(1)-22 日本海表層水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比と $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比



図(1)-23 九十九湾表層海水水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比 (●)、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比 (○) (左図) と PAHs濃度の時系列変動 (右図)

同じような変動パターンを示した。表層海水の懸濁態のPAHs濃度が検出されること、さらにPAHs濃度変動が $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ 比の変動と異なることから、PAHsが ^{228}Th に比べると粒子との親和性がそれほど大きくないか、あるいはPAHsの大気から海洋表層への負荷が寄与している可能性が考えられる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- 1) 日中韓口では都市によってPAH、NPAHの大気中濃度と組成が大きく異なり、発生源も異なる（中国は主に石炭暖房、日本は主に自動車）ること、中国で発生したPAH、NPAHは能登半島まで越境輸送され、黄砂と異なる時期（10月中旬～4月中旬）に高濃度となる季節変化を毎年繰り返していることを世界で初めて明らかにした。また、このことは化石燃料やバイオマスの燃焼に由来するPAH、NPAHが、黄砂由来PM_{2.5}と区別して燃焼由来PM_{2.5}の動態をや健康影響を解析できる発生源及び毒性マーカーとして極めて有効なことを示しており、これまで粒子の大きさやイオン・金属分析のみに頼っていたPM_{2.5}研究の新領域を切り開く分析方法を提示している。
- 2) 日本海のPAH汚染の実態はこれまで全く不明であったが、移流ルートとして対馬海流の寄与が最も大きく、これに大気が続き日本海に直接注ぐ河川の寄与は遥かに小さいこと、対馬海峡への流入量が最も大きい中国河川である長江下流域のPAH濃度は日本海より遥かに高く、燃焼と石油から由来していること、最近のPAH汚染は能登半島の大気と同様に軽減傾向にあることなど、その全体像を世界で初めて明らかにした。
- 3) 従来のPAHインベントリを改良するとともに輸送中のPAHの二次反応に関するパラメータを組み込んだ極東アジア域におけるPAHのシミュレーションモデルを初めて開発し、実測値との高い相関を確認できた。これは、この地域のPAH、NPAH汚染の数理的将来予測が可能になったことを意味している。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

- 1) 環境省有害大気汚染物質健康リスク評価手法等に関する検討会において、本研究成果であるPAH、NPAHの分析法と最近の汚染状況に関する情報を提示し、指針値・基準値等の作成方針に貢献した（例えばBaPの実大気中濃度と相対リスク試算に関する論文：*Anal. Sci.*, **32** (2), 233-236 (2016)）。
- 2) 本研究はPAH成分と黄砂の異なる飛来時期を明確に特定しており、これらとヒトのアレルギー疾患などが発現する時期との関連を明らかにすれば、健康影響の本体を解明できる可能性が大きい。その結果、PM_{2.5}予測に成分情報を加えることができる。
- 3) PM_{2.5}に関連して、本研究で開発した方法は、PAH、NPAHの濃度だけでなく、発生源の同定も可能であり、各国・都市の分析結果と併せて、国内はもとより諸外国に国際学会や会議を通じて、都市毎の最適対策の選択に有用な情報として提供した。
- 4) 本事業で実施した大気及び日本海のPAH、NPAH汚染が改善方向にあることは、我が国の今後の環境施策や水産資源の保護・育成施策等の策定に関わる有用情報として提供できた。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- 1) 国内主要4都市域の過去18年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値は、我が国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。
- 2) 極東アジア諸国（中国・韓国・ロシア）の主要都市の過去15年間の大気中PAH、NPAHの個別濃度の実測値とモデルシミュレーション結果は、それぞれの国のPAH、NPAH及びPM_{2.5}等の大気環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。
- 3) 日本海表層水の過去18年間のPAHの個別濃度の実測値とシミュレーション結果は、我が国のPAHの水環境基準・指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、国際的な環境政策立案に有用な参考資料としても活用が見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

- 1) 国際共同研究計画名：東アジアにおける大気中 PAH、NPAH の動態

協力案件：東アジアにおける大気中PAH、NPAHの共同モニタリング

カウンターパート氏名・所属・国名：Vasilii Mishukov博士・ロシア科学アカデミー極東支部・ロシア、林金明教授・清華大学・中国、周志俊教授・復旦大学・中国 他

参加・連携状況：ウラジオストクにおいて大気中浮遊粉じんを夏、冬に2週間ずつ連続捕集し、捕集試料の半分ずつを金沢大学に持ち帰り、所定の方法でPAH、NPAHを分析。一方、金属を含む無機成分についてはロシア科学アカデミーで分析。中国においては、サンプリングした試料は全量を原則日本に持ち帰り。

国際的な位置付け：両結果についてはこれまでと同様に共同研究として論文発表予定。尚、中国（瀋陽、北京、上海）においては共同研究者の氏名を記載。

- 2) 国際共同研究計画名：日本海及び関連水域における PAH の動態

協力案件：日本海及び関連水域におけるPAHの共同モニタリング

カウンターパート氏名・所属・国名：Vyacheslav B. Lobanov博士・ロシア科学アカデミー極東支部・ロシア、周 志俊教授・復旦大学・中国 他

参加・連携状況：日本海及び河川を含む関連水域でロシア科学アカデミー調査船及び日本の研究機関所属調査船、商業船等を用いて海水、河川（河口）水を採取し所定の方法で処理した試料を金沢大学に持ち帰り（または持参し）所定の方法でPAH分析。

国際的な位置付け：調査研究結果については、これまでと同様に共同研究として論文発表予定。

- 3) 国際共同研究計画名：PAH 誘導体の大気内動態調査

協力案件：中国における大気浮遊粒子の捕集ならびに気象関連データの収集

カウンターパート氏名・所属・国名：趙 利霞博士・中国科学院 生態環境研究中心・中国

参加・連携状況：中国北京において収集された大気浮遊粒子の分析結果ならびに気象関連データを、越境輸送中の粒子表面におけるPAH反応解析に活用している。

国際的な位置付け：調査研究結果については、共同研究として論文発表予定。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Y. CHONDO, L. YING, F. MAKINO, T. TANG, A. TORIBA, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: *Chem. Pharm. Bull.*, 61, 12, 1269-1274 (2013), Determination of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in waters samples.
- 2) M. INOUE, H. KOFUJI, T. MURAKAMI, S. OIKAWA, M. YAMAMOTO, S. NAGAO, Y. HAMAJIMA and J. MISONOO: *Appl. Radiat. Isot.*, 81, 340-343 (2013), Spatial variations of low levels of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs in seawaters within the Sea of Japan after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident.
- 3) M. INOUE, Y. FURUSAWA, K. FUJIMOTO, M. MINAKAWA, H. KOFUJI, S. NAGAO, M. YAMAMOTO, Y. HAMAJIMA, K. YOSHIDA, Y. NAKANO, K. HAYAKAWA, S. OIKAWA, J. MISONOO and Y. ISODA: *J. Environ. Radioac.*, 126, 176-187 (2013), ²²⁸Ra/²²⁶Ra ratio and ⁷Be concentration in the Sea of Japan as indicators for water transport: Comparison with migration pattern of Fukushima Dai-ichi NPP-derived ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs.
- 4) 東朋美、神林康弘、藤村政樹、大倉徳幸、吉崎智一、中西清香、西條清史、早川和一、小林史尚、道上義正、人見嘉哲、中村裕之：エアロゾル研究、29 (s1), 212-217 (2014), 黄砂とアレルギー疾患
- 5) N. TANG, K. SATO, T. TOKUDA, M. TATEMATSU, H. HAMA, C. SUEMATSU, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: *Chemosphere*, 107, 324-330 (2014), Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan.
- 6) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之：臨床環境医学、23 (2), 93-101 (2014), 多環芳香族炭化水素類から見た東アジアのPM_{2.5}
- 7) K. HAYAKAWA, N. TANG, T. KAMEDA and A. TORIBA: *Genes Environ.*, 36 (3), 152-159 (2014), Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in East Asia.
- 8) T. WATANABE, T. HASEI, O. KOKUNAI, S. COULIBALY, S. NISHIMURA, M. FUKASAWA, R. TAKAHASHI, Y. MORI, K. FUJITA, Y. YOSHIHARA, Y. MIYAKE, A. KISHI, M. MATSUI, F. IKEMORI, K. FUNASAKA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA, K. ARASHIDANI, Y. INABA, N. NERA, Y. DEGUCHI, T. SEIYAMA, T. YAMAGUCHI, M. WATANABE, N. HONDA, K. WAKABAYASHI, Y. TOTSUKA: *Genes and Environ.*, 36 (3), 120-136 (2014), Air pollution with particulate matter and mutagens: Relevance of Asian Dust to mutagenicity of airborne particles in Japan.
- 9) 鈴木元気、森川多津子、柏倉桐子、唐寧、鳥羽陽、早川和一：大気環境学会誌、50 (2), 117-122 (2015), 首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動
- 10) C. T. PHAM, N. TNAG, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: *Polycycl. Aromat. Comp.*, 35 (5), 355-371 (2015), Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in soil and atmospheric particles at a traffic site in Hanoi, Vietnam.
- 11) N. TANG, M. HAKAMATA, K. SATO, Y. OKADA, X. Y. YANG, M. TATEMATSU, A. TORIBA, T. KAMEDA and K. HAYAKAWA: *Atmos. Environ.*, 120, 144-151 (2015), Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons at a Japanese remote background site, Noto peninsula, from

2004 to 2014.

- 12) N. SUZUKI, S. OGISO, K. YACHIGUCHI, K. KAWABE, F., MAKINO, A., TORIBA, M. KIYOMOTO, T. SEKIGUCHI, Y. TABUCHI, T. KONDO, K. KITAMURA, C. S. HONG, A. K. SRIVASTAV, Y. OSHIMA, A. HATTORI and K. HAYAKAWA: *Comp. Biochem. Physiol. C*, 171, 55-60 (2015), Monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons influence spicule formation in the early development of sea urchins (*Hemicentrotus pulcherrimus*).
- 13) H. F. NASSAR, N. TANG, A. TORIBA, F. Kh. ABDELGAWAD and K. HAYAKAWA: *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 6 (8), 1983-2006 (2015), Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated derivatives (NPAHs) at Nile river and Esmailia canal in Egypt.
- 14) H. F. NASSAR, N. TANG, A. TORIBA, F. Kh. ABDELGAWAD, G. GUERRIERO, S. M. Basem and K. HAYAKAWA: *Int. J. Adv. Res.*, 3, 511-524 (2015), Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): concentrations, sources and hazard effects.
- 15) M. INOUE, M. MINAKAWA, K. YOSHIDA, Y. NAKANO, H. KOFUJI, S. NAGAO, Y. HAMAJIMA and M. YAMAMOTO: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303 (2), 1309-1312 (2015), Vertical profiles of ^{228}Ra and ^{226}Ra activities in the Sea of Japan and their implications on water circulation.
- 16) M. INOUE, S. YONEOKA, S. OCHIAI, S. OIKAWA, K. FUJIMOTO, Y. YAGI, N. HONDA, S. NAGAO, M. YAMAMOTO, Y. HAMAJIMA, T. MURAKAMI, H. KOFUJI and J. MISONOO: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303, 1313-1316 (2015), Lateral and temporal variations in Fukushima DNPP-derived ^{134}Cs and ^{137}Cs in marine sediments in/around the Sado Basin, Sea of Japan.
- 17) H. MORISAKI, S. NAKAMURA, N. TANG, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: *Anal. Sci.*, 32 (2), 233-236 (2016), Benzo[c]fluorene in urban air: HPLC method and mutagenic contribution relative to benzo[a]pyrene.
- 18) K. FUNASAKA, D. ASAKAWA, Y. OKU, N. KISHIKAWA, D. DEDUCHI, N. SERA, T. SEIYAMA, K. HORASAKI, K. ARASHIDANI, A. TORIBA, K. HAYAKAWA, M. WATANABE, H. KATAOKA, T. YAMAGUCHI, F. IKEMORI, Y. INABA, K. TONOKURA, M. AKIYAMA, O. KOKUNARI, S. COULIBALY, T. HASEI, T. WATANABE: *Environ. Monit. Assess.*, 188 (2), 1-14 (2016), Spatial correlativity of atmospheric particulate components simultaneously collected in Japan.
- 19) K. HAYAKAWA: *Chem. Pharm. Bull.*, 64 (2), 83-94 (2016), Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons.
- 20) K. HAYAKAWA, N. TANG, H. MORISAKI, A. TORIBA, T. AKUTAGAWA and S. SAKAI: *Asian J. Atmos. Environ.*, 10 (2), 90-98 (2016), Atmospheric polycyclic and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an iron-manufacturing city.
- 21) K. HAYAKAWA, F. MAKINO, M. YASUMA, S. YOSHITA, Y. CHONDO, A. TORIBA, T. KAMEDA, C-S. HONG, N. TANG, M. KUMAGAI, H. NAKASE, C. KINOSHITA, T. KAWANISHI, Z. ZHOU, W. QING, V. MISHUKOV, P. TISHCHENKO, V. LOBANOV, T. CHIZHOVA, Y. KONOUDRYASHO: *Chem. Pharm. Bull.*, 64 (6), 625-631 (2016), Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of the Southeastern Japan Sea.

- 22) N. SUZUKI, M. SATO, H. NASSAR, K. ABDEL-GAWAD, M. BASSEM, K. YACHIGUCHI, Y. TABUCHI, M. ENDO, T. SEKIGUCHI, M. URATA, A. HATTORI, H. MISHIMA, Y. SHIMASAKI, Y. OSHIMA, C. HONG, F. MAKINO, N. TANG, A. TORIBA, K. HAYAKAWA: Zoological Science, Seawater polluted with highly concentrated polycyclic aromatic hydrocarbons suppresses osteoblastic activity in the scales of goldfish, *Carassius auratus* (in press)

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 鈴木元気、牧野史弥、早川和一、東出幸真、達 克幸、坂井恵一：のと海洋ふれあいセンター研究報告書、19, 1-6 (2013)
「のと海洋ふれあいセンターが観測した沿岸水のpH低下について」
- 2) 早川和一：薬事日報、11550, 13 (2015)
「生活環境化学物質の高性能分析法の開発とその応用に関する薬学的研究」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) N. TANG, M. SHIMA, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Pilot study of personal and atmospheric concentrations of ozone in southeastern Hyogo prefecture, Japan.”（アブストラクト提出済み）
- 2) A. FUKUSHIMA, T. KAMEDA, E. AZUMI, M. KOBAYASHI, N. TANG, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Observational inspection of NPAH’s secondary formation in the atmosphere on yellow sand.”（アブストラクト提出済み）
- 3) C. T. PHAM, K. HAYAKAWA : Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons from motorcycles in Hanoi, as a typical motorcycle city in Vietnam.”（アブストラクト提出済み）
- 4) Y. CHONDO, H. F., NASSAR, Y. YOSHIDA, Y. LI, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Fukuoka, Japan, 2013
“Determination of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples.”（アブストラクト提出済み）
- 5) S. NAGAO : 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC 13), Kanazawa, Japan, 2013
“Study on transport of particulate organic matter in river and coastal marine systems using radiocarbon.”（アブストラクト提出済み）
- 6) 早川和一：日本分析化学会第62年会（2013）
学会賞講演「多環芳香族炭化水素とそのニトロ誘導体類の環境動態と代謝活性化の分析化学

研究」

- 7) 中村志歩、唐寧、鳥羽陽、早川和一：日本分析化学会第62年会（2013）
「新規多環芳香族炭化水素類（PAHs）の分析法の検討」
- 8) 早川和一：フォーラム2013：衛生薬学・環境トキシコロジー（2013）
「古くて新しいPM2.5問題を考える」
- 9) 袴田真理子：第54回大気環境学会年会（2013）
「能登半島における過去8年間の多環芳香族炭化水素類及び粒子状物質の大気内挙動」
- 10) 小林茉緒：第54回大気環境学会年会（2013）
「黄砂発生時におけるニトロ多環芳香族炭化水素の大気内二次生成」
- 11) 袴田真理子、鈴木元気、牧野史弥、立松路也、唐寧、鳥羽陽、青木一真、早川和一：第30回
イオンクロマトグラフィー討論会（2013）
「立山室堂の積雪層の陰イオンと多環芳香族炭化水素類の分析」
- 12) 袴田真理子、唐寧、亀田貴之、鳥羽陽、早川和一：日本薬学会第134年会（2014）
「能登半島における過去8年間の多環芳香族炭化水素類及び粒子状物質の大気内変動」
- 13) K. HAYAKAWA：The 2nd International Conference on Biotechnology and Environmental Safety,
Cairo, Egypt, 2014
“PM_{2.5} Problem in East Asia from the View Point of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.”（アブストラクト提出済み）
- 14) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之：第23回環境化学討論会（2014）
「多環芳香族炭化水素類に関する環境動態と生体影響」
- 15) 東朋美、神林康弘、藤村政樹、西條清史、早川和一、杉本伸夫、中井里史、本田 靖、人見
嘉哲、中村裕之：第84回日本衛生学会学術総会 大気環境と健康に関する連携研究会シンポ
ジウム（2014）
「黄砂と慢性咳嗽に関する臨床疫学」
- 16) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之：第23回日本臨床環境医学会学術集会（2014）
「多環芳香族炭化水素類から見た東アジアのPM2.5」
- 17) 早川和一、鳥羽陽、唐寧、亀田貴之、木津良一：第27回バイオメディカル分析科学シンポジ
ウム（BMAS2014）（2014）
「分析科学から見た最近の東アジアの大気環境問題」
- 18) K. HAYAKAWA, M. HAKAMATA, N. TANG, A. TORIBA and K. AOKI：2014
China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Shenyang, China, 2014
“Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Ions in Snow Layers at Murodo, Tateyama, Japan.”
（アブストラクト提出済み）
- 19) K. HAYAKAWA, N. TANG and A. TORIBA：2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea,
2014
“Recent atmospheric pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic
hydrocarbons in East Asia.”（アブストラクト提出済み）
- 20) 吉武修平、堤裕紀、森崇人、鶴田幸成、島崎洋平、大嶋雄治、鈴木信雄、早川和一：第20回
日本環境毒性学会研究発表会（2014）

- 「メダカ胚インジェクション法を用いたBenzo[c]phenanthrene 水酸化体の毒性評価と遺伝子の発現変動」
- 21) 鈴木元気、森川多津子、唐寧、鳥羽陽、早川和一：第55回大気環境学会年会（2014）
「首都圏3地点における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動」
- 22) 東朋美、神林康弘、早川和一、西條清史、小林史尚、道上義正、人見嘉哲、中村裕之、藤村政樹、杉本伸夫、中井里史、本田靖：第55回大気環境学会年会（2014）
「越境大気汚染の慢性咳嗽への影響評価」
- 23) 森崎博志、中村志歩、唐寧、鳥羽陽、早川和一：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
「HPLC-蛍光検出法による実大気中benzo[c]fluorene の分析と大気変異原性への寄与推定」
- 24) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一：日本薬学会北陸支部第126回例会（2014）
「日本海及び中国長江における多環芳香族炭化水素類の濃度推移」
- 25) 袴田真理子、立松路也、唐寧、鳥羽陽、青木一真、早川和一：第31回イオンクロマトグラフィー討論会（2014）
「立山室堂の積雪中無機イオン及び多環芳香族炭化水素類の由来推定」
- 26) 田村昌義、望月直樹、永富康司、鳥羽陽、早川和一：第108回日本食品衛生学会学術講演会（2014）
「高分解能Orbitrap型MSを用いたトウモロコシ中のフモニシンA類の定量」
- 27) 早川和一：大気環境学会中部支部公開シンポジウム（環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催）「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」
「日本のバックグラウンド地域でみた中国北部都市の大気汚染の変遷」
- 28) 長尾誠也：大気環境学会中部支部公開シンポジウム（環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催）「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」
「放射性核種を用いた日本海域における大気－海洋間の物質動態研究」
- 29) K. HAYAKAWA : Chula - SUN Workshop “40th Year of ASEAN-Japan Friendship and Cooperation”, Bangkok, Thailand, 2015
“PM_{2.5} problem in eastern and south-eastern asia from the viewpoint of polycyclic aromatic hydrocarbons”（アブストラクト提出済み）
- 30) K. HAYAKAWA : Seminar of Molecular Inflammation Research Center for Aging Intervention (MRCA), Pusan National University, Busan, Korea, 2015
“PM_{2.5} problem in east Asia from the view point of polycyclic aromatic hydrocarbons”（アブストラクト提出済み）
- 31) 早川和一：第49回水環境学会年会（2015）
「日本海をめぐる環境問題－油流出からPM2.5問題まで－」（特別講演）
- 32) 早川和一：日本薬学会第135年会（2015）
「生活環境化学物質の高性能分析法の開発とその応用－多環芳香族炭化水素類を中心に－」
- 33) 唐寧、鳥羽陽、早川和一：日本薬学会第135年会（2015）
「2004 年から2014 年までに日本のバックグラウンド地域である輪島の大気中多環芳香族炭化水素の大気内挙動」
- 34) 早川和一、唐寧、鳥羽陽：日本薬学会第135年会（2015）

「最近18年間にわたって採取した国内都市域の大気粉塵中多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素の変化」

- 35) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一：日本薬学会第135年会（2015）
「日本海及び中国長江における多環芳香族炭化水素類の濃度推移」
- 36) 鈴木元気、小林茉緒、唐寧、鳥羽陽、早川和一：日本薬学会第135年会（2015）
「東アジア4ヶ国（日本、中国、韓国、ロシア）における大気中のPAH/NPAH濃度の長期変動」
- 37) 森崎博志、唐寧、鳥羽陽、早川和一：第75回分析化学討論会（2015）
「新規強毒性Benzo[c]fluoreneの分析法改良と実都市大気試料への応用」
- 38) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一：第24回環境化学討論会（2015）
「日本海における多環芳香族炭化水素類の挙動解析」
- 39) 鈴木元気、唐寧、鳥羽陽、早川和一：第56回大気環境学会年会（2015）
「国内5都市（札幌、金沢、新宿、相模原、北九州）における大気中PAH/NPAH濃度の長期変動」
- 40) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一：フォーラム2015：衛生薬学・環境トキシコロジー（2015）
「日本海における多環芳香族炭化水素類の挙動と将来予測」
- 41) 長尾誠也、島村陽恵、田堂修、上村宙輝、金森正樹、宮田佳樹、落合伸也、桐島陽：第59回放射化学討論会（2015）
「福島原発事故後の阿武隈川下流における放射性セシウムの流出挙動解析」
- 42) 上村宙輝、井上睦夫、藤本賢、米岡修一郎、長尾誠也、濱島靖典、落合伸也、糸野妙子、山本政儀：第59回放射化学討論会（2015）
「新潟沿岸～沖合堆積物における福島原発事故由来¹³⁴Csの空間分布」
- 43) K. HAYAKAWA：2015 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Busan, Korea, 2015
“Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons and Inorganic Ions in Snow Layers at Murodo, Tateyama, Japan.”（アブストラクト提出済み）
- 44) K. HAYAKAWA：The 21th annual conference of Association of Atmospheric Environment of Chinese Society for Environment Sciences, Guangzhou, China, 2015
“Environmental Pollution in East Asia from the View Point of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.”（アブストラクト提出済み）
- 45) K. HAYAKAWA, N. TANG, F. MAKINO, A. TORIBA and M. KUNUGI：2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015
“Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Japan Sea.”（アブストラクト提出済み）
- 46) 牧野史弥、唐寧、鳥羽陽、功刀正行、早川和一：日本薬学会第136年会（2016）
「日本海及び中国長江における多環芳香族炭化水素類の濃度推移とその要因解析」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 一般公開シンポジウム「東アジアのPM_{2.5}の動態と健康影響」（主催：環境省環境研究総合推進費[5-1306]、2014年1月10日、金沢エクセルホテル東急エクセレントルーム、観客86名）開催
- 2) 大気環境学会中部支部公開シンポジウム「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」（共催：環境省環境研究総合推進費[5-1306]、後援：新潟県、新潟市、2015年1月31日、新潟大学駅南キャンパス「ときめいと」、参加者数46名）
- 3) 一般公開シンポジウム「PM_{2.5}－汚染は悪化？それとも改善している？」（共催：環境省環境研究総合推進費[5-1306]、金沢大学環日本海域環境研究センター、大気環境学会中部支部、2016年1月24日、石川県政記念 しいのき迎賓館、参加者約40名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 北國新聞（2013年8月18日、地方版、1頁、「金大がプロジェクト開始 日本海周辺の大気汚染、濃度や拡散を予測」）
- 2) 北國新聞（2014年1月11日、地方版、40頁、「シンポジウム「東アジアのPM_{2.5}の動態と健康影響開催」」）
- 3) 北陸中日新聞（2014年1月11日、地方版、28頁、「シンポジウム「東アジアのPM_{2.5}の動態と健康影響開催」」）
- 4) 北國新聞（2014年3月13日、地方版、12頁、「大気汚染物質の影響を裏付ける」）
- 5) NHK金沢 おはよう日本（2014年3月28日、黄砂とPM_{2.5}中の有害化学物質（多環芳香族炭化水素類）の長距離輸送、その反応と健康影響などについて1分ほど紹介）
- 6) NHK金沢 かがのとイブニング（2014年3月28日、黄砂とPM_{2.5}中の有害化学物質（多環芳香族炭化水素類）の長距離輸送、その反応と健康影響などについて4分30秒ほど紹介）
- 7) 北國新聞（2014年3月29日、地方版、12頁、「発がんリスク黄砂で高まる」）
- 8) 毎日新聞（2014年4月9日、地方版、22頁、「黄砂で発がん性上昇」）
- 9) NHK金沢 おはよう日本（2015年2月6日、日本の大気環境学会と中国の環境科学会・大気環境分科会との学術交流について3分ほど紹介）
- 10) 北國新聞（2015年2月7日、地方版、26頁、「大気環境で日中協会協定」）
- 11) 北陸中日新聞（2015年2月7日、地方版、39頁、「PM_{2.5}対策 日中交流へ」）
- 12) NHK金沢 おはよう日本（2015年3月23日、アジア大陸から飛来するPM_{2.5}について1分ほど紹介）
- 13) NHK かがのとイブニング（2015年3月23日、アジア大陸から飛来するPM_{2.5}について3分ほど紹介）
- 14) 読売新聞（2015年3月25日、地方版、35頁、「有害物質の飛来量減少」）
- 15) 北國新聞（2015年6月22日、地方版、28頁）
- 16) 北國新聞（2015年11月15日、地方版、28頁）
- 17) 環境新聞（2015年11月18日、全国版、20頁）
- 18) NHK金沢 おはよう日本（2015年11月23日、アジアのPM_{2.5}に関する国際共同研究について1分ほど紹介）

- 19) 石川テレビ みんなのニュース (2015 年 12 月 15 日、中国の PM_{2.5} 問題の現状と対策について 1 分ほど紹介)
- 20) 北國新聞 (2016 年 1 月 5 日、地方版、47 頁)
- 21) 北國新聞 (2016 年 1 月 19 日、地方版、6 頁)
- 22) 北國新聞 (2016 年 1 月 20 日、地方版、30 頁)
- 23) 日本経済新聞 (2016 年 1 月 21 日、全国版、31 頁)
- 24) 北國新聞 (2016 年 1 月 25 日、地方版、24 頁)
- 25) 北陸中日新聞 (2016 年 2 月 12 日、地方版、11 頁)
- 26) 日本経済新聞 (2016 年 2 月 19 日、全国版、14 頁)
- 27) 毎日新聞 (2016 年 2 月 24 日、全国版、26 頁)

(6) その他

- 1) 2013 年度日本分析化学会学会賞受賞 早川和一 (2013 年 9 月 11 日)
- 2) 平成 25 年度第 67 回金沢市文化賞受賞 早川和一 (2013 年 11 月 3 日)
- 3) 日本薬学会平成 27 年度学会賞受賞 早川和一 (2015 年 3 月 25 日)

8. 引用文献

- 1) Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., Peñuela, G. A., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments, *Sci. Total Environ.*, **478**, 201-225 (2014).
- 2) Seikai, T., Nakamuro, K., Effects of spilled oil from tanker “Nakhodka” and dispersant on the embryonic stage of marine fish and zooplankton, *HEAVY OIL SPILLED FROM RUSSIAN TANKER “NAKHODKA” IN 1997*., 105-122, Kanazawa University (2003).
- 3) Incardona, J. P., Carls, M. G., Teraoka, H., Sloan, C. A., Collier, T. K., Scholz, N. L., Aryl hydrocarbon receptor-independent toxicity of weathered crude oil during fish development, *Environ. Health. Perspect.*, **113**, 1755-1762 (2005).
- 4) Brette, F., Machado, B., Cros, C., Incardona, J. P., Scholz, N. L., Block, B. A., Crude oil impairs cardiac excitation-contraction coupling in fish, *Science*, **343**, 772-776 (2014).
- 5) Chizhova, T., Hayakawa, K., Tishchenko, P., Nakase, H., Koudryashova, Y., Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea. *Deep-Sea Research II*, **86-87**, 19-24 (2013).
- 6) Hayakawa, K., Makino, F., Yasuma, M., Yoshita, S., Chondo, Y., Toriba, A., Kameda, T., Hong, C-S., Tang, N., Kumagai, M., Nakase, H., Kinoshita, C., Kawanishi, T., Zhou, Z., Qing, W., Mishukov, V., Tishchenko, P., Lobanov, V., Chizhova, T., Konoudryasho, Y., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of the Southeastern Japan Sea. *Chem. Pharm. Bull.* (in press)
- 7) Chang, P. H., Isobe, A., A numerical study on the Changjiang diluted water in the Yellow and East China Seas, *J. Geophys. Res.*, **108**, 15_1-15_17 (2003).
- 8) Marrucci, A., Marras, B., Campisi, S. S., Schintu, M., Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean), *Mar. Pollut. Bull.*, **75**, 69-75 (2013).

- 9) Lammel, G., Audy, O., Basis, A., Efstathiou, C., Eleftheriadis, K., Kohoutek, J., Kukučka, P., Mulder, M. D., Příbylová, P., Prokeš, R., Rusina, T. P., Samara, C., Sofuoglu, A., Sofuoglu, S. C., Taşdemir, Y., Vassilatou, V., Voutsas, D., Vrana, B., Air and seawater pollution and air-sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea: spatial trends of PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 11301-11313 (2015).
- 10) Nizzetto, L., Lohmann, R., Gioia, R., Jahnke, A., Temme, C., Dachs, J., Herckes, P., Di Guardo, A., Jones, K. C., PAHs in air and seawater along a North-South Atlantic transect: trends, processes and possible sources, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1580–1585 (2008).
- 11) Lohmann, R., Klanova, J., Příbylova, P., Liskova, H., Yonis, S., Bollinger, K., PAHs on a west-to-east transect across the tropical Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 2570–2578 (2013).
- 12) Ito, M., Morimoto, A., Watanabe, T., Katoh, O., Takikawa, T., Tsushima Warm Current paths in the southwestern part of the Japan Sea, *Prog. Oceanogr.*, **121**, 83-93 (2014).
- 13) Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Org. Geochem.*, **33**, 489-515 (2002).
- 14) Yamada, M. and Aono, T., ^{238}U , Th isotopes, ^{210}Pb and $^{239+240}\text{Pu}$ in settling particles on the continental margin of the East China Sea: Fluxes and particle transport processes. *Mar. Geol.*, **227**, 1-12 (2006).
- 15) Inoue, M., Tanaka, K., Kofuji, H., Nakano, Y. and Komura, K., Seasonal variation in the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio of coastal water within the Sea of Japan: Implications for the origin and circulation patterns of the Tsushima Coastal Branch Current. *Mar. Chem.*, **107**, 559-568 (2007).
- 16) Inoue M., Nakano, Y., Kiyomoto, Y., Kofuji, H., Hamajima, Y. and Yamamoto, M., Seasonal variation of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio in surface water from the East China Sea and the Tsushima Strait. *J. Oceanogr.*, **66**, 425-428 (2010).
- 17) Inoue, M., Yoshida, K., Minakawa, M., Kiyomoto, Y., Kofuji, H., Nagao, S., Hamajima, Y. and Yamamoto, M.: Spatial variations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{228}Th activities in seawater from the eastern East China Sea. *Geochem. J.*, **46**, 429-441 (2012).

（２）大気・海洋環境中のPOPs条約指定物質の起源と動態の把握に関する研究

国立開発研究法人国立環境研究所

環境計測研究センター

荒巻 能史・高澤 嘉一

平成25～27年度累計予算額：31,300千円（うち平成27年度：10,720千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

日本海及びその周辺域には、我が国をはじめ中国、韓国、ロシアなどの工業国及び発展途上国が位置し、現在残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）で規制されている種々のPOPsがそれぞれの国で使用され、その一部は環境に負荷されてきた。多くの化学物質は自然界において分解を受けるが、POPsはその特性から分解を受け難いために環境に長く残留し、かつこれらの特性により長距離を移動して広域汚染を引き起こしている。しかしながら、その対象域が広大なために、その実態はなかなか明らかにされなかった。本研究では、これらのPOPsを、日本海及びその周辺海域において洋上大気及び海水中POPsの集中的な観測を実施することにより、当該海域におけるPOPs汚染の状況を明らかにするとともに日本海における収支を推定した。篤志観測船を利用した海洋表層水の観測では、全観測点で比較的高濃度で検出されるヘキサクロシクロヘキサン類（HCHs）について、日本海で実施した過去の観測結果とともに詳細な解析を行うことで、日本海南部海域よりも北部海域で濃度が高い傾向があること、2008年から2013年にかけて全異性体の濃度が漸減傾向にあったが2013年から2015年には増加傾向に転じていることを明らかにした。対馬海峡周辺におけるPOPsと水温・塩分の集中観測から、対馬海峡を介した日本海へのPOPs及び低塩分水の輸送には対馬の西側に当たる西水道が大きく寄与している可能性が示唆された。観測船による黄海、東シナ海、日本海の広域POPs分析と表層海流の解析から、西水道を通った比較的高濃度のPOPsを含む海水と、東水道を通して日本列島沿いを北上するPOPs濃度の低い海水が能登半島西方沖で合流するために、結果として日本海北部海域でPOPs濃度が高い傾向が観測されるものと結論づけた。さらに、POPsの海洋中における移行及び挙動を解明するためにPOPs分析に特化した試料採取法の開発し、日本海及び黄海の合計4観測点において表層から海底直上で海水中の溶存態HCHsの鉛直分布を世界ではじめて明らかにした。

【キーワード】

POPs、日本海、東シナ海、黄海、洋上大気

1. はじめに

ヘキサクロシクロヘキサン（HCH）やクロルデン類をはじめとする様々な有機塩素系化合物が20世紀の前半から中頃にかけて農薬あるいは工業利用の目的で開発され、大量に生産されて使われてきた。これらは、当初安全なこと、効力が長く保たれること、さらに安価に大量生産できることなどが長所と考えられていた。しかしながら、環境中に長く残存しながら食物連鎖の過程で生物濃縮され、目的以外の場所、生物に対して悪影響を与えるという負の側面が次第に解明・

認識されるに伴い、製造、使用禁止となつていった化合物も少なくない。それらの中でも、特に環境残留性、蓄積性、毒性の面から注目され、世界的な規模で環境汚染が問題となっている12種類の化合物（群）をPOPs（Persistent Organic Pollutants：残留性有機汚染物質）と定義し、国際協力のもとにそれらの汚染低減を図る枠組み（国際条約）が2001年5月に締結された¹⁾。批准する国が50ヶ国に達した時点で条約が発効することになっており、日本は2002年8月に本条約に批准し、2004年5月に正式に発効された。このPOPs条約の特徴の一つは、条文の中でその有効性評価等の目的で環境モニタリングの実施を締結国に求めていることである。日本では20年以上前から環境省が各種化学物質の環境モニタリング（大気、水質、生物等）を実施して、毎年その結果を報告している²⁾。しかしながら物質によって分析法の開発時期や手法が異なるために、物質ごとに定量限界が大きく異なること、分析法の感度が足りず現在の環境濃度が把握できない物質も少なからず存在するなど、いくつかの問題点を抱えている。

POPs汚染は地球規模の化学物質の挙動を対象とするものであり、検出下限以下の結果を重ねても分析の意義は薄い。特に国内生産・使用実績がなく濃度レベルが低い物質については、東アジアにおけるこれらの挙動を理解する上でのバックグラウンドデータとしての意義が高く、この地域の先進国として日本のデータへの期待は大きい。POPsの分析にあたっては、できるだけ多くの試料、場所で定量値を提出し、その環境動態や運命を科学的に把握しながらより有効な対策実施に貢献できることが重要ではないかと考えられる。POPsの環境動態解明では全球レベルに加えて地域レベルでの移動性・拡散性が非常に重要となる。例えば、Mackay and Waniaは地域レベルにおいてもPOPsの分配・凝縮が生じていることを、その物理化学特性と移行モデルから検証している³⁾。POPsの中には発生源から離れるにつれて大気中濃度が上昇する物質もあり、揮発移動性と沈降分配性に基いたPOPsの長距離輸送はガラスホッパー効果として知られている。これまでにPOPsの長距離移動性について報告された文献を調査すると、25℃の蒸気圧が1 Pa以上のPOPsは凝縮せず地球規模で大気拡散をすること、0.01～1 Paは-30℃前後で凝縮し極域に沈降しやすいこと、0.0001～0.01 Paは0℃前後で凝縮し中緯度地域に沈降しやすいこと、0.0001 Pa未満は揮発しにくく、発生源近くに沈降することがわかる³⁾。POPsのような半揮発性有機化合物は大気中ではガス態及び粒子結合態として存在しており、その分配は大気中での動態を考える上では重要な因子となる。粒子とガス相との分配は気温やエアロゾルの性質及び化学物質とエアロゾルとの相互作用に依存し、化学物質のガス/粒子分配を推定するモデルとして、浮遊粒子表面への吸着モデルと粒子上の有機物への吸収モデルの2つが提唱されている。PCBやダイオキシン類での検討結果は、後者の吸収モデルが実測値に近い値を示している⁴⁾。また、大気中での粒子/ガス態分配に加えて、大気-水質間の分配性を把握するためには、オクタノール-大気分配係数、蒸気圧、ヘンリー定数、気温等が動態解明の上で有用な指標となり得る。

中緯度地域、高緯度地域における大気からの化学物質の凝縮沈降や、陸上起源の化学物質の流入など水環境は化学物質のたまり場となっており、ヒトへの化学物質の暴露の中で約90%は魚介類の摂取に起因するとの報告もある⁵⁾。また、化学物質対策の有効性評価に加えて越境移動による汚染状況の解明を試みる上でも海洋は非常に重要な媒体であると考えられる。河川や海洋のPOPsを分析すると、難分解性を反映してほぼすべての試料から現在でもなお検出されることが分かっている。この傾向は世界的に同様であるが、問題は過去における使用実績のない高緯度地域からかなり高濃度のPOPsが検出されており、地球規模での移流拡散が今なお進行している点にある

⁶⁾。POPsは人為的な有機化合物であり、残留性（難分解性）、高生物蓄積性、環境における長距離移動性、有害性（毒性）の4つの特性を全て有するものとされている⁷⁾。日本海及びその周辺域には、我が国をはじめ、中国、韓国、ロシアなどの工業国及び発展途上国が位置し、現在、POPs条約で規制されている種々のPOPsがそれぞれの国で使用され、その一部は環境に負荷されてきた。我が国における使用量（一部生産量）が最も多いのはHCHで、HCH原体（ α 、 β 、 γ 、 δ の4つの異性体を含む）の生産量として約32万トン、さらにクロルデン類は確かな公表データはないが、累計で約1万6千トンが輸入されていた⁸⁾。沿岸国の中国では、HCHは約490万トンが過去に生産及び使用され、全世界の生産量の33%を占めていた⁹⁾。日本国内では専門家による様々な検討の結果を踏まえて環境モニタリングの一部再編が実施され、このPOPs条約に対応する環境モニタリングが2002年から開始されているが、これまで日本周辺の海洋におけるPOPs調査は数例しか実施されていない^{10, 11)}。

2. 研究開発目的

本研究では、POPsの汚染源となり得る黄海と東シナ海、さらにはそれら海域から対馬海流を介して海水が流入する日本海を対象に、当該海域を航行する篤志観測船を利用して表層海水及び洋上大気のPOPs濃度を観測する。また、観測船を用いて当該海域の表層海水中POPs濃度と表層海流の関係を解明する。これらの観測研究から、日本海及び周辺域の大気及び海洋におけるPOPs循環の理解を図る。環境中に排出されたPOPsは、移流、拡散、大気への揮発、底泥への蓄積を受けることから、その動態過程の全容を把握することは容易ではないが、黄海・東シナ海～日本海をひとつのコンパートメント（区間）と捉えて、現地観測結果（大気、水質）を基に各現象をモデル化する作業は、POPs挙動解明の一助となり得るものと考えられる。さらに、POPsの海洋中における移行及び挙動を解明するために、POPs分析に特化した試料採取法の開発を実施する。

3. 研究開発方法

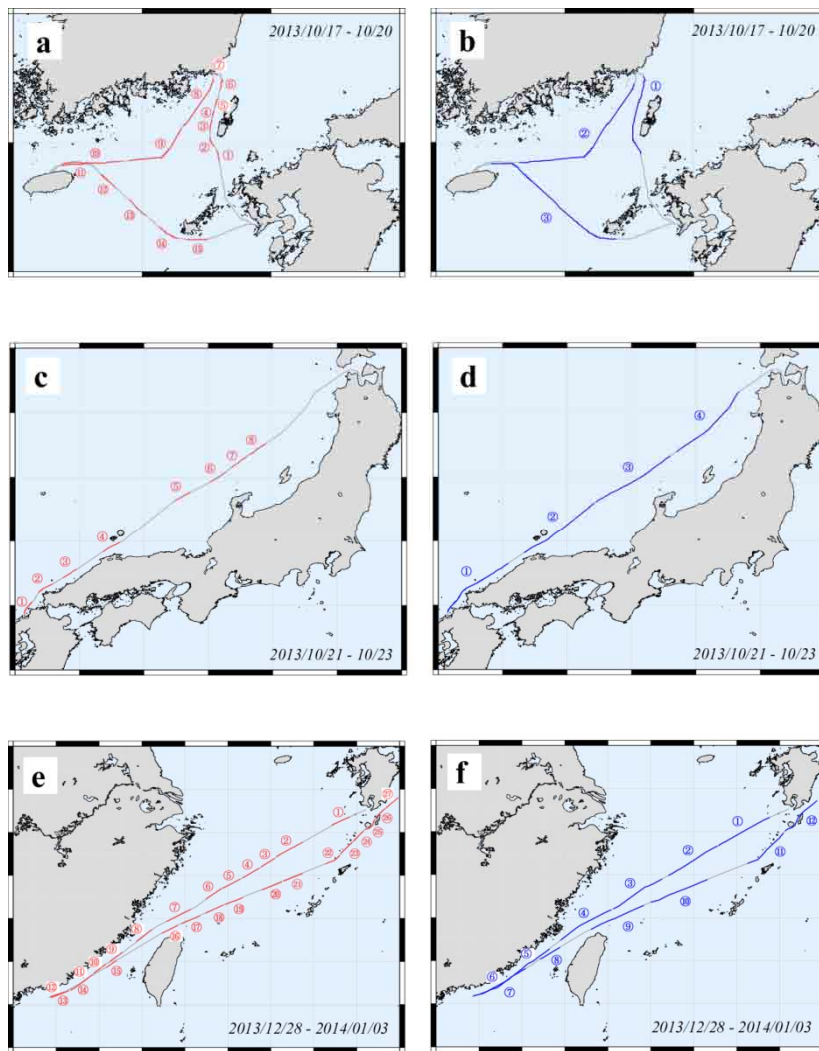
（1）篤志船による日本周辺海域における大気・海洋環境中のPOPs観測

1) 日本周辺海域における大気・海洋環境中のPOPs観測

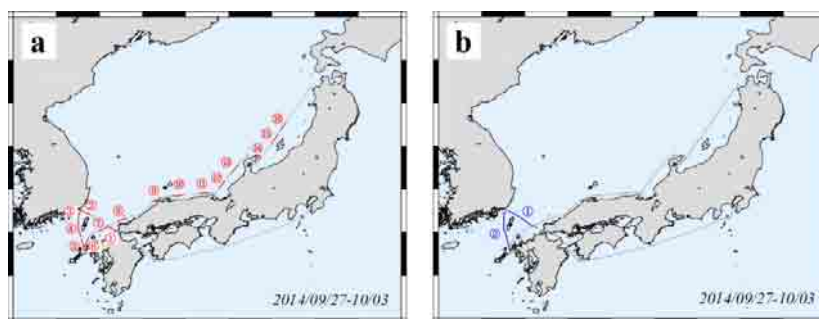
郵船クルーズ株式会社のご協力のもと同社所属のクルーズ客船・飛鳥IIにおける日本周辺海域で実施されたクルーズに同乗して、航路上の海水及び大気に含まれるPOPs測定のための試料採取

表(2)-1 2013～2015年度に実施した篤志観測船・飛鳥IIによる調査航海

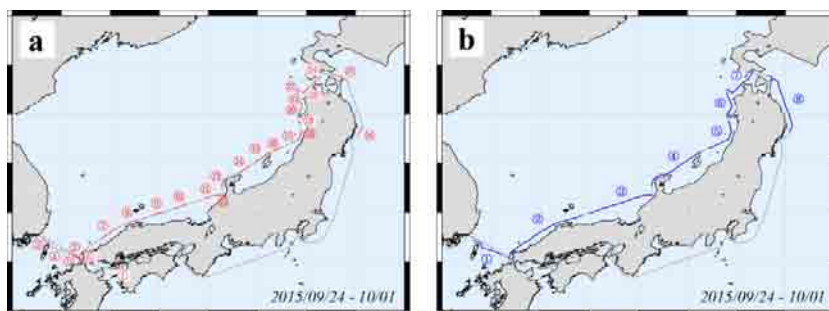
航海名	観測期間	観測海域（かっこは寄港地）
東シナ海	2013/10/17-10/20	（長崎）－ 対馬海峡 －（釜山）－（済州島）－（長崎）
日本海	2013/10/21-10/23	（博多）－ 日本海 －（青森）
南西諸島	2013/12/28-2014/01/03	（横浜）－（鹿児島）－ 東シナ海 －（香港）－ 東シナ海 － 太平洋 －（横浜）
日本海	2014/09/27-10/03	（横浜）－ 対馬海峡 －（釜山）－（佐世保）－ 日本海 －（浜田）－（舞鶴）－（七尾）－ 日本海 －（釧路）
日本海	2015/09/24-10/01	（横浜）－（釜山）－ 対馬海峡 －（門司）－ 日本海 －（函館）－ 太平洋 －（大船渡）－（横浜）



図(2)-1 2013年実施の篤志観測船・飛鳥II航海の航路と試料採取区間
(a, c, e: 表層海水、b, d, f: 大気、図中の数字は試料番号)



図(2)-2 2014年実施の篤志観測船・飛鳥II航海の航路と試料採取区間
(a: 表層海水、b: 大気、図中の数字は試料番号)



図(2)-3 2015年実施の篤志観測船・飛鳥II航海の航路と試料採取区間
(a: 表層海水、b: 大気、図中の数字は試料番号)

を実施した。その詳細を表(2)-1及び図(2)-1～図(2)-3に示した。平成25～27年度の間に合計5度の観測を行い、日本海については3年間ほぼ同一時期及び同一ルートで観測を行うことができた。

海水試料は、船底に設けられたエンジン冷却用に船内へ海水を取水・排出するための船外吐出口（シーチェスト、海面下7m程度）から採取した。シーチェストの直後で分岐することにより、通常、船舶に付設されている電気分解による塩素処理や鉄イオン添加による防錆システム等の影響を受けることなく、航路上の海水をほぼ無汚染で採取することができる。シーチェストより分岐した海水はテフロンブレードホースを介して本研究グループが開発したPOPs濃縮捕集システムに取り込んだ。取り込まれた海水は、毎分0.5Lの流速に制御しながら、石英繊維濾紙（ADVANTEC製GC-50H（142mmφ））によって溶存態と不溶態に分離された後、ポリウレタンフォーム及び活性炭繊維フィルターの複合カラム（濃縮カラム）を用いた固相抽出法により溶存態のPOPsが捕集される。通水量は各試料50Lずつとした。なお、同システムの詳細及び固相抽出材の洗浄については既報¹²⁾を参照されたい。POPs回収率の補正のために、試料採取開始直後に上述の濃縮カラムの上流側に設けたセプタムより¹³C標識化体POPs及びHBCD混合アトンをサンプリングスパイクとして、それぞれ50μLシリンジで打ち込んだ。また、総合的な汚染の影響を検討するためにトラベルブランク複数本確保した。このほか、PFCsの試料はあらかじめメタノールで洗浄・乾燥した1Lプラスチック容器に海水試料を直接採水した。POPs濃縮捕集システムにより捕集した不溶態POPs（石英繊維濾紙）及び溶存態POPs（濃縮カラム）は船内で直ちに冷凍保存、PFCs用試料は冷蔵保存して、実験室に持ち帰った。

大気試料は、船舶からの排気の影響を極力避けるために、船橋を除く最上階に当たる9デッキの最前方バルコニーにハイボリュームエアサンプラー（柴田科学製HR-500R）を設置して採取した。エアサンプラーは、海水試料の採取で用いる濃縮カラムを転用するためにヘッド部分を改造するとともに、簡易防水加工を施した。各試料の通気量は、毎分300Lで8時間、総通気量144m³とした。捕集直前に濃縮カラムのポリウレタンフォーム部に、マイクロピペットで海水試料と同様にサンプリングスパイク50μLを、十か所程度に分けて添加した。浮遊粒子状物質（SPM：suspended particulate matter）の捕集には石英繊維濾紙（ADVANTEC製GB-100R（90mmφ））を使用し、これを濃縮カラムの上流側に配した。なお、2014年9月クルーズでは、船上にてエアサンプラーに不具合が発生したために、2試料しか採取ができなかった（図(2)-2b参照）。

POPsの抽出には、既報¹³⁾と同様にアセトンとジクロロメタンによる高速溶媒抽出を用いた。得

られた粗抽出液はヘキサンに転溶し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液を2分割し、一方はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより試料精製を行った後、高分解能GC/MSにより分析した¹²⁾。なお、昇温条件は120°C (0 min) - 20°C/min - 180°C - 2°C/min - 210°C - 5°C/min - 280°C - 20°C/min - 330°C (15 min)で行った。HBCDについては、残りの濃縮液を硫酸シリカゲルカラムによりクリーンアップを行った後、LC/MS/MSにより分析した¹⁴⁾。分析対象化合物は、全27種類（alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, delta-HCH, HCB, Mirex, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, Aldrin, Endrin, Dieldrin, cis-Chlordane, trans-Chlordane, cis-Nonachlor, trans-Nonachlor, Oxychlordane, Heptachlor, cis-Heptachlor epoxide, syn-Decchlorane plus, anti-Decchlorane plus, alpha-HBCD, beta-HBCD, gamma-HBCD）である。

一方、PFCsは竹峰らの方法¹⁵⁾を参考に分析した。試料容器にサロゲートとしてMPFAC-MXA 40uL（100ng/ml in MEOH）を添加した。その溶液にギ酸（98%）を1mL添加した後、コンセンレーターでPFC II カートリッジに通液させた。通液終了後、試験管の壁面を10mLの精製水で洗浄し、洗浄液をPFC II カートリッジに再度通液させた。0.1%アンモニア/メタノール溶液5mLで試料ビーカーの壁面を洗いこみ、洗浄液を固相カートリッジからの溶出液として用いた。固相カートリッジからの溶出液を窒素吹き付けで1mLまで濃縮した後、シリンジスパイクとして¹³C₈PFOA 10μL（100ppb in MEOH）を添加して試料溶液とし、LC/MS/MSで分析を行った。なお、炭素鎖C₄、C₁₄、C₁₆、C₁₈のperfluorocarboxylic acids（PFCAs）、および炭素鎖C₄、C₆、C₈、C₁₀のperfluoroalkyl sulfonates（PFASs）を対象に分析した。

2) 対馬海峡における海水中POPsの集中観測

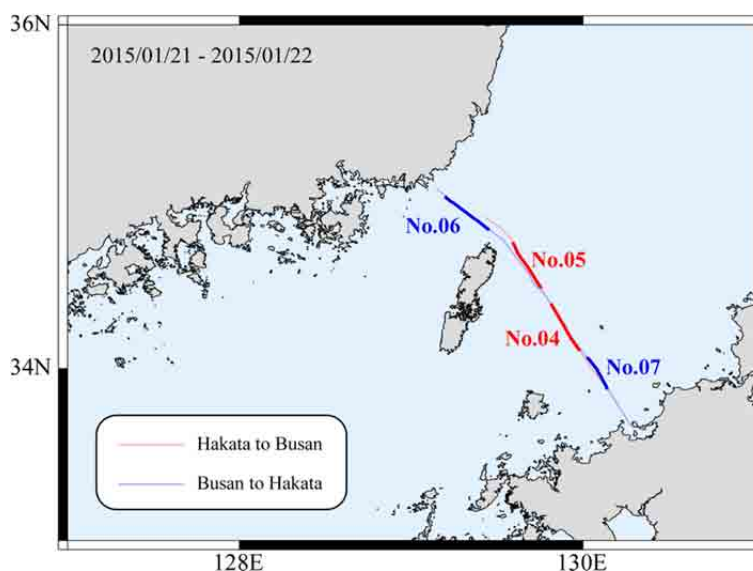
カメリアライン株式会社の協力を得て、同社が運営する貨客船・ニューかめりあ号による博多港と韓国・釜山港を結ぶ定期国際航路に乗船し、航路上の海水に含まれるPOPs測定のための試料採取を実施した。同船舶は毎日午後12時半に博多港を出港して午後6時に釜山港へ入港、同日午後8時に釜山港を出港して翌日午前7時半に再び博多港へ入港する運行スケジュールであり、当該観測では1往復の間に対馬を挟んだ日本側（西水道）で3点、韓国側（東水道）で2点の合計5点で採水観測を実施した。当海域に大きな影響を及ぼす長江を由来とする低塩分水の流動には明確な季節変動がある¹⁶⁾ため、夏季（低塩分水増大期）、冬季（低塩分水減衰期）、春季（低塩分水増大期の直前）の3シーズンで集中観測を実施した。その詳細を表(2)-2及び図(2)-4に示した。なお、ニューかめりあ号は高速船であり走行時の風圧が高く、上部甲板へのエアーサンプラーの設置及び観測作業は危険を伴うために実施しなかった。

表(2)-2 篤志観測船・ニューかめりあ号による対馬海峡集中観測の概要

観測期間	観測海域
2014/09/13-09/18	博多港 - 対馬海峡 - 釜山港 5往復
2015/01/20-01/24	博多港 - 対馬海峡 - 釜山港 4往復
2015/05/22-05/25	博多港 - 対馬海峡 - 釜山港 3往復

海水試料は、ニューかめりあ号に常設されている鮮魚輸送のための海水導入口（海面下7m程度）

に直接テフロンブレードホースを接続することで採取した。したがって、上述の飛鳥IIと同様に防錆システム等の影響を受けることなく、航路上の海水をほぼ無汚染で採取することができる。POPs濃縮捕集システムほか、試料採取には飛鳥IIと同一の方法を用い、POPsの分析項目及び分析方法も同一である。



図(2)-4 篤志観測船・ニューかめりあ号の航路と試料採取区間の概要
(赤線：往路、青線：復路、例として2015年1月21日～22日の1往復を示す)

(2) 観測船を利用した日本周辺海域における海水中POPs水平分布の解析

1) 広域におけるPOPs観測

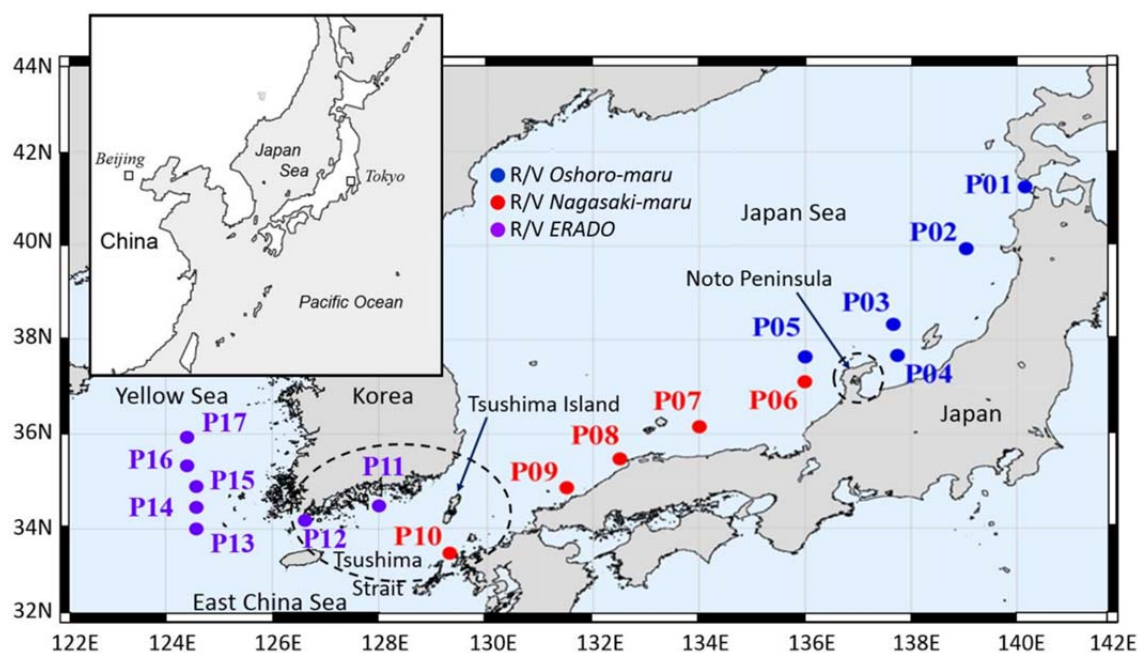
2014年4月から2014年7月に観測船を利用した表層海水試料の採水を実施した。採水地点は日本海と黄海の17地点である(表(2)-3及び図(2)-5)。観測に際しては、おしよ丸(北海道大学水産学部所属)、長崎丸(長崎大学水産学部所属)及びERADO号(韓国海洋科学技術院所属)の3隻の観測船を利用した。各地点における表層5m海水の採水には揚水ポンプを使い、船上に設置した洗浄済みの大型ステンレス容器(容積300L)に一時保存した。なお、大型ステンレス容器は密封可能な構造に設計したものを利用しており、保存した海水試料の船舶排気による影響は無視できる。また、揚水ポンプから大型ステンレス容器までの配管にはPOPsの二次的汚染がない素材を用いている。

一時保存した海水試料は、船上において速やかに、本研究グループが開発したPOPs濃縮捕集システムに0.5L/minの通水速度で導入してPOPsの抽出操作を行った¹²⁾。溶存態POPsの吸着材には、篤志船観測と同じ濃縮カラムを使用した。なお、分析を実施する機関の間で相互比較等の事前検討を行うことで、本装置により得られるPOPs回収率が0.5L/minの通水速度では概ね80%以上になることを確認している。試料採取開始直後には濃縮カラムの上流側に設けたセプタムより¹³C標識化体POPs混合アセトン溶液(各3000pg)をサンプリングスパイクとして添加している。海水試料を通水させた濃縮カラムは、分析直前まで冷凍保存された。

表(2)-3 試料採水地点の詳細情報

Site	Latitude, °N	Longitude, °E	Region	Research vessel	Sampling date	Sample volume (L)	Salinity
P01	41.251	140.151	Japan Sea	<i>Oshoro-maru</i>	8 April 2014	50	n.a.
P02	39.937	139.043	Japan Sea	<i>Oshoro-maru</i>	9 April 2014	50	n.a.
P03	38.333	137.668	Japan Sea	<i>Oshoro-maru</i>	9 April 2014	100	n.a.
P04	37.666	137.749	Japan Sea	<i>Oshoro-maru</i>	9 April 2014	100	n.a.
P05	37.637	136.002	Japan Sea	<i>Oshoro-maru</i>	10 April 2014	50	n.a.
P06	37.107	135.998	Japan Sea	<i>Nagasaki-maru</i>	19 May 2014	100	34.380
P07	36.150	134.005	Japan Sea	<i>Nagasaki-maru</i>	20 May 2014	100	34.261
P08	35.467	132.500	Japan Sea	<i>Nagasaki-maru</i>	20 May 2014	100	34.619
P09	34.857	131.502	Japan Sea	<i>Nagasaki-maru</i>	20 May 2014	100	34.611
P10	33.463	129.290	Tsushima Strait	<i>Nagasaki-maru</i>	21 May 2014	100	34.553
P11	34.402	128.000	Tsushima Strait	<i>ERADO</i>	1 July 2014	100	n.a.
P12	34.251	126.500	Tsushima Strait	<i>ERADO</i>	2 July 2014	100	n.a.
P13	34.000	124.500	Yellow Sea	<i>ERADO</i>	5 July 2014	100	31.026
P14	34.500	124.500	Yellow Sea	<i>ERADO</i>	5 July 2014	100	32.290
P15	35.000	124.500	Yellow Sea	<i>ERADO</i>	5 July 2014	100	31.832
P16	35.335	124.385	Yellow Sea	<i>ERADO</i>	4 July 2014	100	31.869
P17	35.918	124.385	Yellow Sea	<i>ERADO</i>	4 July 2014	100	31.775

n.a., not analyzed



図(2)-5 試料採水地点の位置関係

(青：おしよろ丸、赤：長崎丸、紫：EARDO号による調査で試料採取)

ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、ジエチルエーテルはダイオキシン分析グレードのものを購入し、更なる精製は行わずにそのまま利用した。ヘキサクロシクロヘキサン（alpha-HCH、beta-HCH、gamma-HCH、delta-HCH）、クロルデン（trans-Chlordane: TC、cis-Chlordane: CC）、オキシクロルデン（Oxychlordane: OC）、ノナクロル（trans-Nonachlor: TN、cis-Nonachlor: CN）、ヘプタクロル（Heptachlor）、ヘプタクロルエポキシド（Heptachlor epoxide: HE）及びこれらの¹³C標識化体にはCambridge Isotope Laboratories社から購入した標準溶液を用いた。なお、海水中のPOPs捕集に用いる吸着剤は、ポリウレタンフォームと活性炭繊維フェルトについてはアセトンとジクロロメタンを用いたソックスレー抽出により18時間洗浄操作を実施、石英繊維フィルターについては450℃で4時間加熱することにより有機物の分解すること、事前洗浄を行った。

捕集したPOPsの濃縮カラムからの抽出は、アセトンとジクロロメタンを用いたソックスレー抽出（18時間）を用いて行い、各濃縮カラムからの抽出液を一旦混合した。混合した抽出液はヘキサンで置換した後に、フロリジルカラム（10g）の上層に全量を添加した。POPsの溶出には、100mLのジエチルエーテル/ヘキサン（5:95）混合溶液を用いた。POPsを含む溶出液を5mLにヘキサンに置換するとともに5mLに濃縮した。次に、濃縮液をシリカゲルカラム（5g）の上層に全量添加した。はじめに、30mLのヘキサンでPOPsの中でもHCB等を溶出し（分画1）、その後、30mLのジエチルエーテル/ヘキサン（25:75）混合溶液により大部分のPOPsを溶出した（分画2）。分画1及び2をガラス製遠沈管に移し、¹³C標識化PCB-70（500pg）とノナン（0.1mL）を添加するとともに、窒素気流を吹き付けることで、濃縮を行った。GC測定用の最終溶液として、約0.1mLのノナン溶液が得られた。

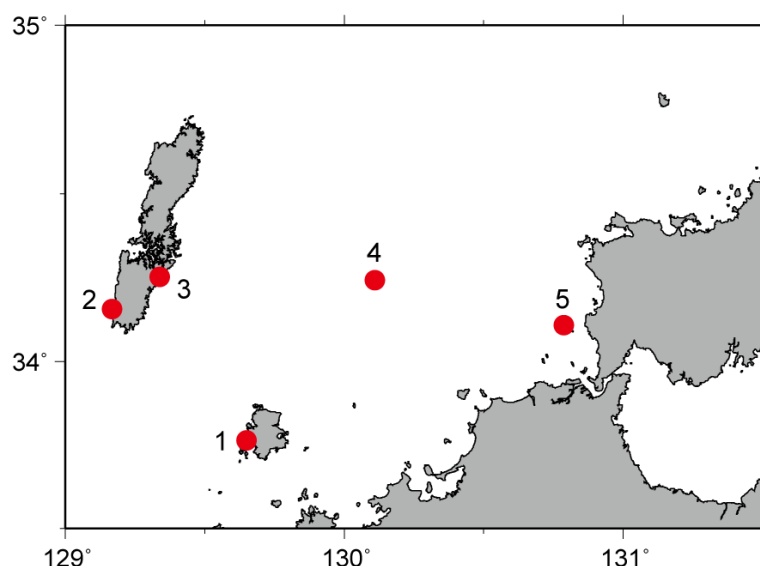
POPsの分析は、HRGC/HRMSにより実施した。GCのキャピラリーカラムにはENV-8MS（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）を用いた。キャリアガスには高純度ヘリウムを用いて、毎分1mLの流速に常時設定した。GCへの試料導入はオートサンプラーで行い、GC測定用溶液の1μLをスプリットレスモードにて導入した。GC注入口とトランスファーラインの温度は、260℃と280℃に設定した。GCの昇温条件は、120℃で1分間保持した後、毎分15℃で180℃まで昇温し、つぎに毎分4℃で270℃まで昇温した。その後、毎分15℃で300℃まで昇温した後、300℃で5分間保持した。イオン源温度とイオン化電圧は、280℃と38Vに設定した。イオン化電流値は500μAである。質量分析計は選択イオンモニタリング方式のEIモードで動作させた。質量分析計の質量分解能は10000以上を維持できるように調整した。なお、精度管理は環境省のPOPsモニタリングマニュアルに準じて実施した¹⁷⁾。分析によるPOPs損失を確認するため、同位体希釈法により添加サロゲートの回収率を記録した。また、吸着剤の輸送・保管、サンプリング、試料精製等の確認のため、ブランク試料を準備した。データの信頼性は、機器分析におけるモニタリング質量数の設定時に異なる2つの質量数を設定し、保持時間の照合に加えてその比率を確認することで担保した。本法によるサンプリングから測定に至るまでの各POPsの回収率は、64～91%の範囲であった。

2）対馬海峡周辺における長江を由来とする低塩分水の追跡

日本海で観測される表層水中のPOPsの動態には、対馬海流の流路が深く関わっているものと考えられる。その対馬海流は黒潮が東シナ海で分岐した表層海流だが、対馬海峡を通過して日本海へ流入する時点では中国の大河川の影響を大きく受けている。そこで本研究では、対馬海峡周辺において長江を由来とする低塩分水の動態を知ることによって、対馬海流水に含まれる中国沿岸

水の影響を把握することを目的に、2015年6月から対馬海峡域に点在する漁業用定置網に水温塩分計を設置して、海面下約5m深の水温、塩分を観測した。観測点の位置を図(2)-6に示す。観測点は、長崎県壱岐市の郷ノ浦（測点番号1）、対馬市の豆酏（2）、美津島（3）、福岡県宗像市の沖ノ島（4）、山口県下関市の蓋井島（5）の合計5点である。なお、観測には九州大学応用力学研究所とともに、福岡県水産海洋技術センター、独立行政法人水産大学校の協力を得た。沖ノ島を除く各測点では、JFEアドバンテック社製のワイパー式水温塩分計（ACTW-CMPまたはACTW-USB）を表層の定置網ブイからロープで吊るし、1時間間隔で水温、塩分を計測した。沖ノ島については定置網が存在しないため、海底からブイを立ち上げ、それにSeabird社製の水温塩分計（SBE37-SM）を取り付けた。計測深度、計測時間間隔は、他の測点と同じである。

観測期間は測点によって異なるが、水温については全測点で8月以降の観測値が得られている。しかし塩分については、生物付着による機器のトラブルのため、美津島と蓋井島ではそれぞれ9月下旬、10月上旬までのデータしか得られなかった。観測値には、潮汐や昼夜の海面加熱・冷却などの短周期変動が含まれる。そこで、これら短周期変動を除去するため、観測値に花輪・三寺¹⁸⁾の48時間タイドカラーフィルターを施したものを解析の基本データセットとした。



図(2)-6 水温塩分計の設置位置

（1：郷ノ浦， 2：豆酏， 3：美津島， 4：沖ノ島， 5：蓋井島）

（3）海水中におけるPOPs鉛直分布の観測を目指した現場濾過装置の開発

日本周辺の沖合域で実施されたPOPs汚染の調査例は限られており¹²⁾、海水中における鉛直分布に至ってはわずか一例¹⁹⁾しか存在しない。こうした背景には、海水中のPOPs濃度がpg/Lオーダーと極低濃度であるために、検出・定量には数百L以上の海水からの濃縮が必要な上、船上での抽出作業では甲板作業時の二次汚染、大気中POPsの影響、有機溶媒の二次汚染等により信頼性の高い分析を行うことの困難さが挙げられる。海上保安庁では揚水ポンプを海中に投入して汲み上げた海水を船上で2000L程度濾過、POPsを捕集するシステムを開発¹⁰⁾して東シナ海を対象に海水中POPsの動態に関する研究が開始されているが、揚水ポンプを利用するために鉛直的には水深100m

程度が限界深度となる。

一方、海水中に浮遊している懸濁粒子や溶存物質を現場で濃縮できる海水現場濾過装置を用いれば、観測船を1定点に長時間停船させる必要はあるものの、表層水だけではなく水深数千mの海底直上までのPOPsの詳細な鉛直分布を非汚染状況下で明らかにすることが可能になる。しかしながら、同装置は極微量の放射性核種等の試料採取を想定して設計されているために、既定の通水速度が極めて速い上に、試料海水の流路を含む装置の素材の多くがプラスチック材のために通水中に装置本体からのPOPs溶出の可能性がある。そこで本研究では、国立環境研究所が所有する2台の現場海水濾過装置（英国・Challenger Oceanic社製 MARK-III、写真(2)-1）を、1) 濾過開始まで30分～5時間程度のカウントダウン・タイマーを有すること、2) 稼働時間が30分～10時間程度で可変のタイマーを有すること、3) 海水の通水速度が0.5～1.5L/min程度であること、4) 試料海水が接する箇所については素材をPOPs汚染のないステンレスに加工すること、を条件に動作するように改造を行った（写真(2)-2）。併せて、上述した篤志船や観測船で使用している濃縮カラムがそのまま転用できるように、フィルター・ホルダーの更新も行った。なお、本装置本体は水深6000mまでの耐圧が保証されていることから、最大水深が4000mに満たない日本海であれば、海底直上までのPOPsの鉛直分布を得ることが可能となる。



写真(2)-1 現場海水濾過装置



写真(2)-2 POPs現場濾過装置

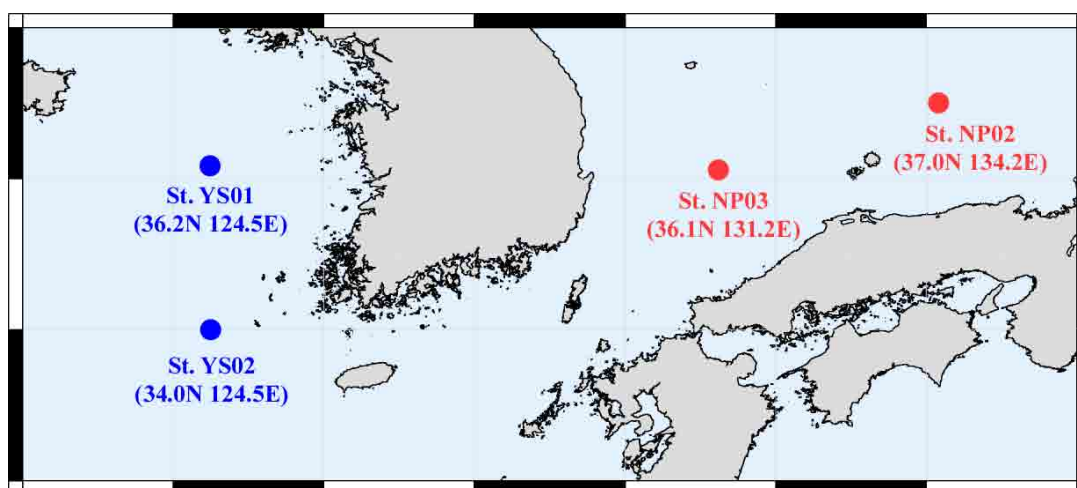
改造が完了したPOPs専用の海水現場濾過装（以下、POPs現場濾過装置）は、2014年10月に実施された長崎大学水産学部所属長崎丸による実習航海を利用して、日本海大和海盆（北緯38.26度、東経135.84度）で指定した3層（水深10 m、60 m、400 m）にPOPs現場濾過装置を投入・回収することで、動作確認試験を実施した（写真(2)-3）。通水速度を1.0 L/min、稼働時間を90分に設定して海水濾過を行ったところ、濃縮カラムの下流側に設置した流量計の値から計算される通水総量は99～125 L（平均通水速度1.10 ～1.39 L/min）と見積もられ、動作は概ね良好と判断した。本試験では総通水量が少なかったために下層（60m及び400m）ではPOPs濃度が検出できなかったが、比較的高濃度の水深10m試料については同観測点で得た従来の表層観測（水深およそ5 m）の結果と誤差範囲内で一致することが確認された。



写真(2)-3 POPs現場濾過装置の動作確認試験（2014年10月、長崎丸船上）

（a：装置投入作業の全景、b：水深400mからの装置回収作業）

本研究によって開発されたPOPs現場濾過装置を用いた実海域における調査は、2015年5月の韓国海洋科学技術研究院所属ERADO号による調査航海及び2015年10月の長崎丸による実習航海を利用して、図(2)-7に示した黄海及び日本海の合計4地点で実施された。通水速度は1.5～2.0L/min程度になるよう調整し、通水量は水深200m以浅では100～200L、それ以深では深度が増すごとに最大500Lまで通水できるよう装置稼働時間を調節した。総通水量は濃縮カラムの下流側に設置した流量計の値から見積もった。また、POPs現場濾過装置には高精度水圧計を付帯させ、本装置の正確な投入深度を1分間隔で記録した。さらに、同一観測点においてCTD（現場型水温塩分深度計）観測を実施して、観測地点における水塊構造を把握した。なお、濃縮カラムで捕集した溶存態POPsは、上述の「広域におけるPOPs観測」の項に記載した方法によって分析された。



図(2)-7 POPs現場濾過装置によるPOPsの鉛直分布観測地点

（赤：長崎丸、青：ERADO号による調査航海で実施）

4. 結果及び考察

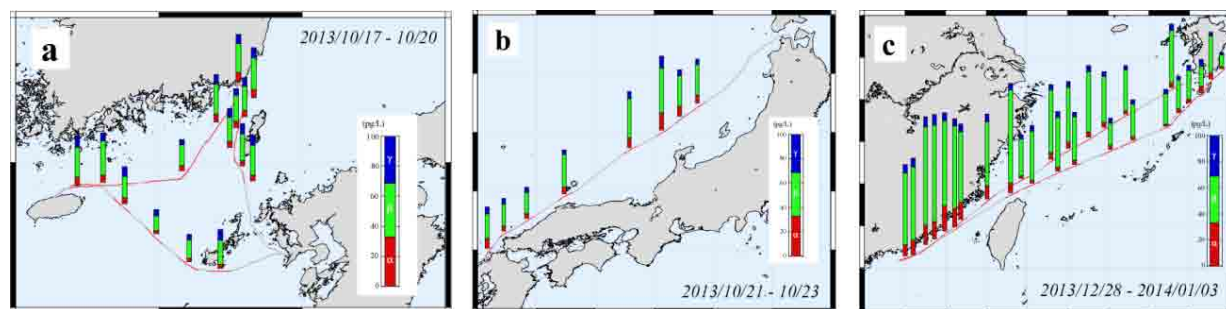
(1) 篤志船による日本周辺海域における大気・海洋環境中の POPs 観測

1) 日本周辺海域における大気・海洋環境中の POPs 観測

篤志観測船・飛鳥IIにより採取した海水試料の全分析結果を表(2)-4に示した。HCHs、HCB（一部欠測）、クロルデン類はほとんどすべての採取試料から検出された。また、一部の試料からは DDT類、ヘプタクロルなどが検出された。以下には、特徴的な観測結果が得られた POPs ごとに結果と考察を述べる。

a HCHs

観測全点で検出された HCHs について、2013 年に得られた日本周辺海域における空間分布図を図(2)-8に示した。なお、HCHs には δ 体も含まれるが、多くの観測点で検出下限以下であった（表(2)-4）ため、ここでは、 α 体、 β 体及び γ 体を全 HCHs として取り扱った。海域ごとに比較すると、南西諸島周辺の東シナ海（図(2)-8c）で全 HCHs 濃度が高いことが分かる。特に台湾海峡以南の中国沿岸域では 90～100pg/L 程度と極めて高かった。一方、同じ南西諸島周辺の東シナ海であっても日本列島に近づくと減少する傾向が顕著であり、当該海域の HCHs の汚染源が中国沿岸部にあることが容易に推測される。対馬海峡周辺の東シナ海（図(2)-8a）では、対馬西側及び済州島北側で比較的高濃度であった。これらの海域は、中国沿岸部や黄海の海水が対馬海流によって日本海へ輸送されるルート上にあることから、やはり中国沿岸部からの高い HCHs の寄与が疑われる。一方、日本海（図(2)-8b）では能登半島の西方沖以北で高濃度になる傾向があり、2014 年及び 2015 年の観測結果も同様の傾向を示している。この傾向に関する詳しい解析については、観測船で得られた結果と併せて後述する。なお、各異性体で比較すると、海域に因らず β 体の濃度が高い。これは、 α 体や γ 体が大気と非常に早く平衡に達するのに対して、揮発性の低い β 体は海洋に留まっているためだと考えられる。



図(2)-8 2013年に得られた日本周辺海域における海水中HCHsの空間分布

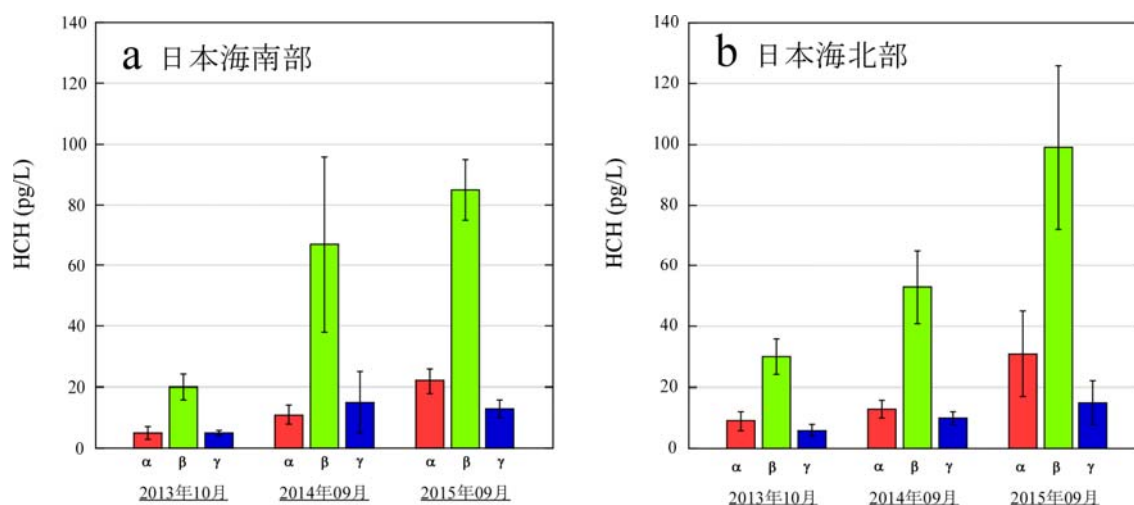
(赤： α 体、緑： β 体、青： γ 体の濃度を示す)

表(2)-4 2013～2015年度に実施した篤志観測船・飛鳥II航海で得られたPOPs濃度の全分析結果
(ND：検出下限以下、－：測定しなかった項目)

観測点 船名 番号	alpha- HCH	beta- HCH	gamma- HCH	delta- HCH	HCB	o,p-DDT	p,p'-DDT	o,p-DDD	o,p-DDD	p,p'-DDD	o,p-DDT	p,p'-DDT	Aladin	Dieldrin	Endrin	heptachlor	oxy- dieldrin	oxy- heptachlor- epoxide	trans- dieldrin	cis- dieldrin	trans- nonachlor	cis- nonachlor	mirex	DP-γ-B	DP-β-B	alpha- HBCD	beta- HBCD	gamma- HBCD
13度ノナ海	1	3.8	20	6.6	ND	-	0.4	3.3	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	2.2	ND	1.1	21	13	12	2.6	ND	0.4	2.3	ND	ND	ND
13度ノナ海	2	3.5	18	6.7	0.9	-	0.6	4.2	1.1	2.3	5.5	11	ND	-	ND	1.5	ND	0.5	22	13	14	3.0	ND	0.3	1.8	ND	ND	ND
13度ノナ海	3	4.1	16	5.8	ND	-	0.4	2.9	ND	1.9	ND	7.5	ND	-	ND	1.4	ND	ND	18	8.0	9.6	1.6	ND	0.5	2.1	ND	ND	ND
13度ノナ海	4	4.3	17	4.7	ND	-	0.4	2.3	1.0	2.5	5.0	7.3	ND	-	ND	ND	ND	0.4	14	8.0	7.4	2.0	ND	0.9	ND	ND	ND	ND
13度ノナ海	5	4.3	16	5.7	ND	-	0.3	2.5	1.3	1.9	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	0.5	15	7.5	9.6	1.1	ND	1.2	ND	ND	ND	ND
13度ノナ海	6	5.6	21	6.8	ND	-	ND	2.5	ND	3.1	ND	22	ND	-	ND	ND	ND	0.5	14	7.5	7.6	1.5	ND	0.7	390	93	5900	ND
13度ノナ海	7	5.9	19	6.4	ND	-	0.3	2.0	1.5	2.6	3.5	16	ND	-	ND	1.2	ND	0.5	14	6.5	8.2	7.5	1.1	ND	1.1	3.1	ND	12
13度ノナ海	8	5.3	20	6.4	ND	-	0.5	4.0	1.4	4.0	0.0	12	ND	-	ND	ND	ND	0.5	11	8.2	7.5	1.2	ND	0.4	3.1	ND	ND	ND
13度ノナ海	9	3.4	14	3.4	ND	-	ND	1.4	0.9	1.4	0.0	5.7	ND	-	ND	ND	ND	0.4	9	6.1	5.8	1.1	ND	0.4	3.1	ND	ND	ND
13度ノナ海	10	4.7	23	5.1	ND	-	ND	1.9	1.3	2.1	1.6	9.0	ND	-	ND	ND	ND	0.4	10	6.8	6.4	1.0	ND	ND	0.8	ND	ND	ND
13度ノナ海	11	5.6	20	7.8	0.5	-	0.4	4.1	3.9	3.4	6.1	11	ND	-	ND	1.5	ND	0.5	17	9.3	11	2.3	ND	0.4	1.7	12	8.2	13
13度ノナ海	12	4.1	14	6.5	ND	-	0.3	4.8	ND	ND	4.8	ND	ND	-	ND	1.2	ND	0.3	23	14	5.1	0.9	ND	0.9	ND	ND	ND	ND
13度ノナ海	13	2.0	10	4.0	ND	-	0.3	1.8	ND	ND	ND	8.5	ND	-	ND	1.0	ND	0.3	14	6.4	7.3	1.4	ND	ND	0.7	ND	ND	ND
13度ノナ海	14	2.5	12	3.8	ND	-	0.4	2.0	1.1	1.3	4.2	7.7	ND	-	ND	ND	ND	0.4	14	7.3	6.2	0.9	ND	ND	1.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	15	2.8	16	7.2	ND	-	0.5	2.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	15	11	9.0	2.2	ND	ND	0.7	ND	ND	ND
13度ノナ海	1	8.3	20	5.5	ND	-	0.6	3.6	1.8	3.4	ND	8.7	ND	-	ND	1.2	ND	ND	12	8.0	6.3	1.6	ND	ND	1.1	ND	ND	ND
13度ノナ海	2	4.2	18	4.6	0.7	-	0.3	1.8	ND	2.2	5.6	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	12	9.0	7.6	1.0	ND	ND	0.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	3	4.0	17	4.7	ND	-	0.3	1.9	ND	3.1	ND	8.2	ND	-	ND	ND	ND	ND	14	7.7	7.3	1.6	ND	ND	1.4	ND	ND	ND
13度ノナ海	4	5.4	27	3.7	ND	-	0.3	1.7	ND	2.2	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	0.5	10	5.2	4.6	1.0	ND	ND	0.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	5	8.3	32	5.7	ND	-	0.4	1.7	ND	1.7	ND	ND	ND	-	ND	1.2	ND	0.5	13	7.0	7.6	1.0	ND	ND	0.6	ND	ND	ND
13度ノナ海	6	14	37	9.6	ND	-	ND	1.5	ND	ND	ND	11	ND	-	ND	ND	ND	0.7	11	7.5	7.1	0.9	ND	ND	3.2	ND	ND	ND
13度ノナ海	7	8.3	25	4.8	ND	-	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	-	3.7	ND	ND	0.4	11	7.1	6.4	1.7	ND	ND	0.6	35	12	ND
13度ノナ海	8	6.6	25	4.3	ND	-	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.7	ND	0.7	11	8.2	7.7	1.2	ND	ND	1.0	ND	ND	ND
13度ノナ海	1	3.7	40	4.7	0.8	-	0.7	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.6	ND	ND	13	7.4	6.1	0.8	ND	3.2	25	ND	ND	ND
13度ノナ海	2	2.8	31	3.5	ND	-	0.4	2.1	ND	ND	1.5	ND	ND	-	ND	1.1	ND	ND	10	5.6	4.6	0.8	ND	2.1	14	ND	ND	ND
13度ノナ海	3	4.0	35	3.5	0.5	-	0.5	2.4	ND	1.6	ND	2.7	ND	-	ND	1.1	ND	ND	10	5.9	5.1	0.6	ND	1.8	9.4	ND	ND	ND
13度ノナ海	4	3.9	46	4.9	0.3	-	0.5	2.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.3	ND	ND	12	6.6	5.2	0.7	ND	0.9	5.0	ND	ND	ND
13度ノナ海	5	4.8	42	4.1	ND	-	0.5	2.4	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.0	ND	ND	10	6.8	5.1	0.8	ND	0.9	2.3	ND	ND	ND
13度ノナ海	6	5.1	48	4.0	0.6	-	0.6	2.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	0.8	ND	ND	11	7.2	5.3	0.8	ND	1.7	5.3	ND	ND	ND
13度ノナ海	7	2.1	28	3.3	ND	-	0.5	1.8	ND	ND	ND	ND	ND	-	3.0	0.8	ND	0.5	10	4.7	4.8	0.8	ND	1.4	6.2	ND	ND	ND
13度ノナ海	8	10	49	5.8	1.2	-	0.7	4.4	2.7	10	ND	4.3	ND	-	ND	1.0	ND	ND	10	6.1	5.0	0.9	ND	0.8	4.0	ND	ND	ND
13度ノナ海	9	13	54	6.0	1.5	-	1.0	7.1	4.5	15	ND	6.6	ND	-	ND	1.2	ND	ND	9	6.8	4.7	0.7	ND	2.3	13	ND	ND	ND
13度ノナ海	10	19	65	6.3	2.1	-	1.0	7.8	8.1	22	ND	9.7	ND	-	ND	1.3	ND	ND	11	5.7	4.7	0.9	ND	1.8	19	ND	ND	ND
13度ノナ海	11	15	75	7.5	0.5	-	1.4	8.0	8.3	19	ND	11	ND	-	ND	1.5	ND	ND	15	9.8	7.2	1.5	ND	1.1	8.1	ND	ND	ND
13度ノナ海	12	8.4	55	6.3	ND	-	0.7	4.4	4.2	9.4	3.6	5.7	ND	-	5.1	1.3	ND	ND	14	7.8	6.1	1.1	ND	0.9	4.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	13	11	56	6.9	ND	-	0.6	3.6	4.6	9.6	ND	6.6	ND	-	ND	2.2	ND	ND	15	8.8	5.9	1.3	ND	0.4	2.7	ND	ND	ND
13度ノナ海	14	13	74	7.9	ND	-	0.6	4.5	6.1	13	ND	11	ND	-	3.6	1.5	ND	ND	14	8.2	7.4	1.2	ND	0.5	18	ND	ND	ND
13度ノナ海	15	14	63	5.4	1.6	-	0.6	4.6	4.8	15	ND	6.3	ND	-	3.6	1.1	ND	ND	12	7.4	5.7	1.0	ND	0.8	4.0	ND	ND	ND
13度ノナ海	16	7.5	71	5.2	ND	-	0.4	3.3	2.5	3.7	ND	3.2	ND	-	ND	1.8	ND	ND	11	6.2	5.5	1.0	ND	1.4	14	ND	ND	ND
13度ノナ海	17	2.5	37	4.6	0.8	-	0.4	2.6	ND	ND	2.2	4.4	ND	-	ND	1.3	ND	ND	10	6.0	4.5	0.9	ND	0.7	2.8	ND	ND	ND
13度ノナ海	18	3.1	38	4.5	ND	-	0.6	2.9	ND	ND	ND	4.0	ND	-	ND	1.9	ND	ND	13	6.5	4.2	0.6	ND	0.5	2.2	ND	ND	ND
13度ノナ海	19	3.2	33	3.7	0.7	-	0.6	2.6	ND	1.6	ND	3.6	ND	-	ND	ND	ND	ND	10	5.6	4.2	0.6	ND	ND	3.0	ND	ND	ND
13度ノナ海	20	2.9	17	3.9	ND	-	0.5	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.3	ND	ND	10	5.5	4.6	0.7	ND	ND	2.3	ND	ND	ND
13度ノナ海	21	2.4	25	3.4	0.7	-	0.4	2.3	ND	ND	ND	ND	ND	-	4.1	1.3	ND	ND	10	5.5	4.0	0.7	ND	0.7	3.8	ND	ND	ND
13度ノナ海	22	1.6	23	3.6	0.4	-	0.3	2.4	1.0	ND	1.4	5.2	ND	-	ND	1.6	ND	ND	10	5.4	4.9	0.6	ND	0.9	4.2	ND	ND	ND
13度ノナ海	23	2.9	22	2.8	ND	-	0.4	2.1	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.6	ND	ND	10	6.4	3.9	0.6	ND	2.2	2.3	ND	ND	ND
13度ノナ海	24	2.7	22	4.0	ND	-	0.4	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	1.5	ND	ND	11	7.1	5.1	0.5	ND	2.2	14	ND	ND	ND
13度ノナ海	25	4.9	15	5.5	ND	-	0.5	2.8	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	2.1	ND	ND	13	6.7	4.9	0.8	ND	1.2	4.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	26	4.8	28	2.9	ND	-	0.3	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	9.4	5.8	4.6	0.8	ND	1.2	4.5	ND	ND	ND
13度ノナ海	27	1.5	9.3	1.8	ND	-	ND	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	3.8	2.6	1.6	ND	ND	0.4	2.2	ND	ND	ND

表(2)-4 2013～2015年度に実施した篤志観測船・飛鳥II航海で得られたPOPs濃度の全分析結果（続き）

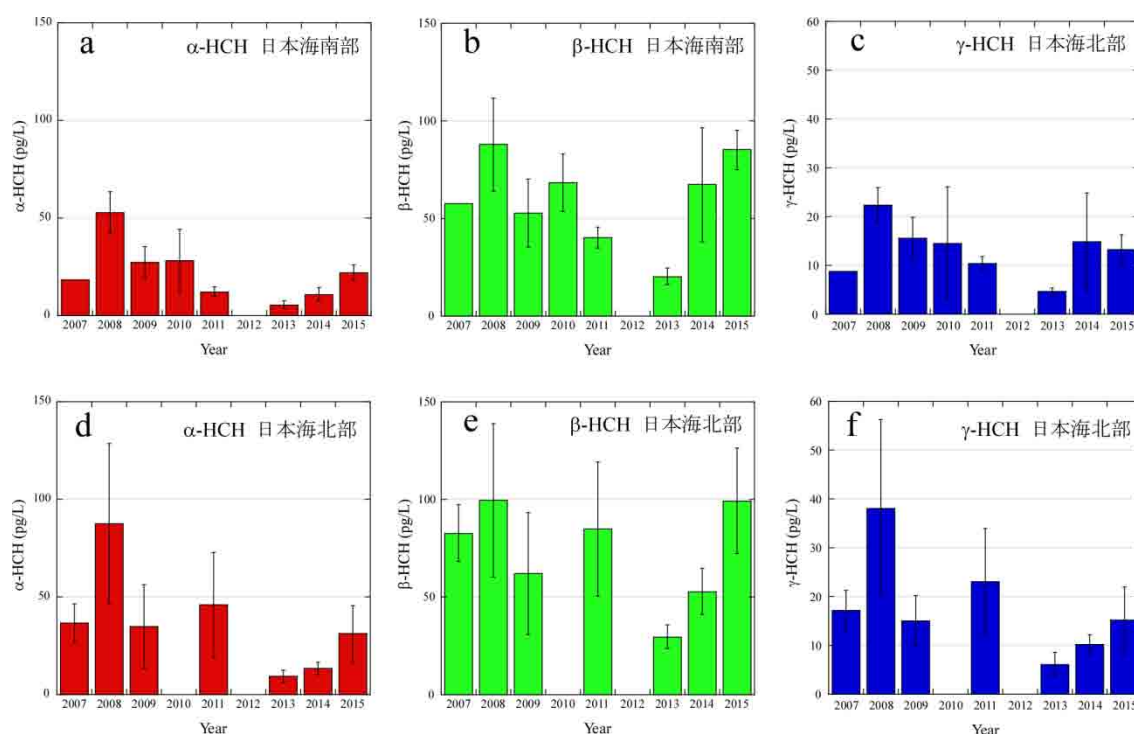
観測名	観測点 番号	alpha- HCH	beta- HCH	gamma- HCH	delta- HCH	HCB	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Inorganic arsenic	cis-chlordane	trans-chlordane	cis-chlordane	trans- nonachlor	cis-nonachlor	mirex	DP-γ-H	DP-α-H	alpha- HBCD	beta-HBCD	gamma- HBCD
14日本海	1	12	57	12	1.8	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	2.7	ND	14	8.3	6.1	2.1	ND	ND	ND	-	-	-
14日本海	2	10	61	9.1	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	8.5	6.1	4.4	1.1	ND	ND	ND	-	-	-
14日本海	3	13	80	12	ND	-	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	10	6.5	4.5	0.7	ND	ND	ND	-	-	-
14日本海	4	10	66	8.7	0.5	-	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	5.5	3.5	3.5	ND	ND	ND	ND	-	-	-
14日本海	5	9.2	42	7.7	ND	-	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	9.5	5.4	4.3	1.8	ND	ND	ND	-	-	-
14日本海	6	8.0	56	11	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	12	6.9	5.6	ND	ND	ND	7.2	-	-	-
14日本海	7	8.6	65	12	ND	-	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	17	10	12	3.6	ND	ND	34	-	-	-
14日本海	8	16	120	17	ND	-	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	20	11	12	4.2	ND	ND	32	-	-	-
14日本海	9	9.1	74	32	ND	-	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	13	8.0	3.1	1.8	ND	3.1	19	-	-	-
14日本海	10	8.9	51	8.9	0.7	-	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	8.2	4.5	3.1	0.7	ND	1.8	10	-	-	-
14日本海	11	8.8	52	8.1	0.6	-	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	10	6.3	4.1	0.3	ND	2.6	28	-	-	-
14日本海	12	11	44	8.1	ND	-	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	7.4	4.7	3.7	ND	1.3	9.3	-	-	-	-
14日本海	13	11	48	10	ND	-	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	9.4	5.4	3.7	ND	ND	6.3	-	-	-	-
14日本海	14	11	39	7.5	0.6	-	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	7.1	4.4	4.0	1.2	ND	1.6	7.5	-	-	-
14日本海	15	14	59	11	1.0	-	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	5.4	3.4	4.1	ND	ND	7.6	-	-	-	-
14日本海	16	18	66	12	0.7	-	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	6.0	3.0	2.9	1.3	ND	ND	12	-	-	-
15日本海	1	16	62	18	ND	9.7	2.1	14	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	34	21	21	7.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	2	19	73	16	ND	6.9	0.9	5.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	19	12	10	2.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	3	25	100	21	ND	8.4	1.5	5.9	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	11	8.5	9.2	1.7	ND	ND	ND	14	ND	84
15日本海	4	35	130	17	ND	9.8	1.4	8.4	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	17	11	7.7	0.9	ND	ND	ND	38	30	99
15日本海	5	13	64	11	ND	5.5	1.3	5.4	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	13	8.2	7.3	2.8	ND	ND	ND	24	21	100
15日本海	6	22	78	9.7	2.8	6.6	1.3	5.1	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	15	10	13	2.7	1.6	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	7	20	76	12	ND	13	ND	6.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	30	12	13	4.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	8	15	83	19	ND	9.0	1.1	4.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	7.1	7.1	2.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	9	22	95	14	ND	6.5	ND	4.9	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	12	7.4	5.3	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	10	24	72	11	ND	5.7	1.3	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	11	7.8	5.2	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	11	27	97	12	ND	7.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	12	6.4	6.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31
15日本海	12	23	88	11	ND	6.2	1.3	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	9.4	9.2	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	13	25	77	18	ND	6.6	ND	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	16	11	9.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	14	24	120	11	ND	11	5.7	7.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	15	7.4	11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	15	47	120	25	ND	13	ND	7.2	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	15	8.2	4.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	16	66	150	23	ND	9.8	ND	13	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	12	5.7	15	9.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	17	24	85	10	ND	7.8	1.7	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	8.4	6.3	1.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	18	30	96	12	ND	8.3	1.6	6.5	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	25	16	11	2.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	19	19	49	5.8	ND	9.4	1.5	5.1	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	8.6	11	2.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	20	28	98	14	ND	7.1	ND	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	11	6.4	6.8	2.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	21	18	81	10	ND	9.2	ND	6.4	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	5.4	7.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	22	40	120	26	ND	7.6	ND	5.3	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	15	9.9	9.9	5.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	23	22	100	11	ND	11	ND	9.9	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	13	5.5	6.2	ND	ND	ND	ND	22	ND	68
15日本海	24	35	97	25	ND	11	ND	4.3	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	14	5.1	9.2	ND	ND	ND	ND	24	12	80
15日本海	25	44	120	26	ND	11	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	13	6.2	13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	71
15日本海	26	78	130	28	ND	10	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	9.1	5.9	9.6	ND	ND	ND	ND	25	ND	71
検出下限値		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	3.0	0.3	0.3	3.0	1.0	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.4	2.1	1.7



図(2)-9 2013～2015年の日本海における海水中HCHs濃度の変動
(a：日本海南部海域、b：日本海北部海域、赤：α体、緑：β体、青：γ体)

日本海については3年間ほぼ同一時期及び同一ルートで観測を行う機会に恵まれた。本研究では2013年観測で濃度差が確認された能登半島の西方沖を境に2つに海域分けすることとし、篤志観測船・飛鳥IIが日本海を航行する場合は日本の排他的経済水域内を日本列島に沿って北上するため、便宜上、東経135度線を境に西側を「日本海南部海域」、東側を「日本海北部海域」として扱うこととする。図(2)-9には、各海域で平均したHCHs濃度の2013～2015年の間の変動を示した。両海域ともに最近3年間については、いずれの異性体も明瞭な濃度上昇の傾向を示している。なお、2013年観測が後2年のデータよりも明らかに低い濃度を示すが、これは2013年観測の直前に大型台風が日本海を縦断したために海洋表層が大きくかき乱されて低濃度が予想される下層水と混合した結果を示している可能性がある。また、2014年観測については南部海域の方がβ体及びγ体で濃度が高いように見える。これは、同年の飛鳥IIクルーズが環日本海域の複数の都市に寄港を繰り返すスケジュール（表(2)-1）となっており、極めて沿岸域を航行した（図(2)-2a）ため、結果として沿岸水（陸域）の影響が例年よりも大きく反映しているものと推測している。結果として、2014年観測の南部海域における平均値の変動幅（エラーバー）が他に比べて極めて大きくなっている。本研究グループでは、2006年より日本周辺海域において複数の篤志観測船を用いた表層海水中のPOPs観測を行っており、特にHCHsについては豊富なデータセットを有している¹²⁾。そこで、図(2)-10には日本海で観測値がある2007年以降のHCHs濃度（平均値）の時系列変化を示した。本研究によって確認された各異性体ともに南部海域よりも北部海域が高い傾向は、最近9年間（2007～2015年）で共通していることが分かる。また、2008年から2013年に向かって各異性体ともに漸減傾向にあるように見えるが、上述の通り最近3年間については逆に増加傾向に転じており、平均値で比べれば2008年当時と現在ではほぼ同等にまで濃度が増加している。ただし、図中の変動幅（エラーバー）が示すとおり、同じ海域であっても各観測値には大きなばらつきがあることから、定量的な議論ができる訳ではない。

ばらつきの主な要因は、本観測が篤志観測船による試料採取であるために、得られた各観測値



図(2)-10 2007～2015年の日本海におけるHCH各異性体の海水中濃度の変動
(上段：日本海南部海域、下段：日本海北部海域、赤：α体、緑：β体、青：γ体)

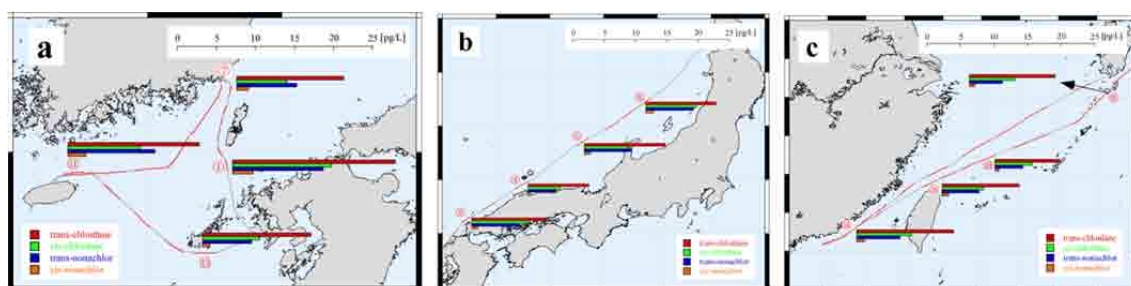
が航走区間の平均値を示すことにある。特に、本研究でご協力頂いた飛鳥IIは大型客船で船足が速い（巡航速度 25knot程度）ため、1時間でおおよそ47km航走する。各観測値は、0.5min/Lの通水速度で50Lずつ通水した海水中のPOPs濃度を示していることから、100分間の航走、すなわち移動距離にして約80kmの区間の平均値を示していることになる（図(2)-1～図(2)-3参照）。したがって、本研究で検出されたPOPs濃度は、各観測区間に固有の、複数の水塊や河川水等の陸水など、複合的なPOPs汚染源からの影響を合算した濃度が検出されている。調査船・観測船を用いれば1定点に停船して試料採取ができるため、このような問題は回避できるが、日本海で定期的に調査できる機会は限られている上に1度の航海で多数の観測点で調査を実施することは難しい。したがって、本研究のように日本周辺海域におけるPOPsの長期的な傾向を探るためには、今後も篤志観測船のご協力を仰ぐことが最も有効な手段であろう。

b クロルデン類

図(2)-11には、2013年に得られた日本周辺海域におけるクロルデン類の空間分布図を示した。クロルデン類のうち、trans-chlordane、cis-chlordane及びtrans-nonachlorは全試料から、cis-nonachlorは一部の試料を除いて検出された。濃度は、ごく一部の試料を除き、試料採取時期及び採取海域に関わらず、trans-chlordaneで10pg/L前後であり、変動範囲はHCHsと比較して小さい傾向にあった。多くの試料中の異性体存在比は、trans-chlordane > cis-chlordane ≒ trans-nonachlor > cis-nonachlorの関係にあった。

c DDTs

日本海では、2013～2015年を通して濃度が極めて低く、検出される種類も少なかった。2014年観測では α,β -DDEがわずかに検出下限を上回ったのみ、2015年観測では β,β -DDEがほぼ全域で観測され、 α,β -DDEも約半数の試料から検出された。対馬海峡周辺では、釜山沖及び済州島沖でやや高い値が散見された。南西諸島周辺域では、台湾海峡以南の中国沿岸域で比較的高濃度であり検出された種類も多かったが、黒潮域では濃度は低く、種類も少なかった。



図(2)-11 2013年に得られた日本周辺海域における海水中クロロゲン類の空間分布

d HBCD

2013年観測では、釜山港付近で高い濃度のHBCDが検出され、 α -HBCD:390pg/L、 β -HBCD:93pg/L、 γ -HBCD:5900pg/Lであった。釜山港における底質中HBCDは最大で α -HBCD:3.3ng/g-dry、 β -HBCD:1.7 ng/g-dry、 γ -HBCD:14 ng/g-dryという報告¹⁴⁾があり、陸域からの影響が予想される。なお、日本国内でも京都市の桂川宮前橋で α -HBCD:6300pg/L、 β -HBCD:1300pg/L、 γ -HBCD:65000pg/L、大阪港で α -HBCD:2000pg/L、 β -HBCD:700pg/L、 γ -HBCD:9000pg/Lなど、4桁のオーダーで検出された地点があるが¹⁵⁾、釜山港付近以外では未検出か、2桁のオーダーであった。一方、南西諸島周辺の観測では全27地点で不検出であった。この結果は東シナ海では不検出であったとする過去の知見²⁰⁾と一致する。

2015年観測では、対馬海峡で最大 α -HBCD:24pg/L、 β -HBCD:21pg/L、 γ -HBCD:160pg/L、津軽海峡で α -HBCD:24pg/L、 β -HBCD:12pg/L、 γ -HBCD:80pg/LのHBCDが検出された。過去に三陸沖などの海洋環境でHBCDを分析した事例²¹⁾があるが、海水については全て未検出と報告されている。また、日本海や東シナ海におけるカツオ中のHBCD濃度の分析事例はあるが、対馬海峡や津軽海峡をはじめ日本海における海水中的HBCDの分析や検出事例の報告はなく、本研究によってHBCDの新たな汚染状況を把握できたものとする。

e PFCs

対馬海峡から津軽海峡に至る日本海において、炭素鎖 C_4 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} のPFCA s 及び炭素鎖 C_4 、 C_6 、 C_8 、 C_{10} のPFAS s の実態調査を行った結果を表(2)-5に示した。カルボン酸類ではPFBA～PFUnDA及びPFTrDAが検出され最も高濃度で検出されたのはPFOAであった。2014年観測では、PFOAがND～10ng/L、PFNAがND～5.7ng/Lの範囲で検出された。スルホン酸は、釜山港沿岸で4.2ng/L 検出された。2015年観測では、PFOAが0.6～12ng/L、PFHxAが<0.3～4.9ng/L、PFNAが0.5～2.6ng/Lの範囲で検出された。スルホン酸類は、ND～2ng/Lの範囲で検出された。

表(2)-5 本研究で得られた海水中PFCsの全分析結果 (ND：検出下限以下)

試料採取海域	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PTTDA	PTeDA	PFHxDA	PFODa	PFBS	PFHsS	PFOS	PFDS	ΣPFCAs	ΣPFASs	ΣPFCs
14日本海航路 (2014/09/27-10/03)																				
対馬北東	ND	ND	ND	ND	1.2	1.1	0.43	0.66	ND	4.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.39	ND	7.39
釜山	ND	ND	0.33	ND	10	3.2	0.86	1.6	ND	3.6	ND	ND	ND	ND	ND	4.20	ND	19.59	4.20	23.79
釜山	ND	ND	0.69	ND	2.1	2.0	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.49	ND	6.49
対馬西	ND	ND	ND	ND	1.6	1.1	ND	0.59	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.29	ND	3.29
老峨島北東	ND	ND	ND	ND	0.88	1.7	ND	1.2	ND	2.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.08	ND	6.08
山口・角島沖	ND	ND	ND	ND	4.9	1.4	ND	1.1	ND	2.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.80	ND	9.80
島根・日御崎沖	ND	ND	ND	ND	1.5	0.91	ND	4.0	ND	2.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.91	ND	8.91
鳥取・坂瀬沖	ND	ND	ND	ND	0.69	ND	ND	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.22	ND	1.22
兵庫沖	ND	ND	ND	ND	0.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.95	ND	0.95
丹後半島北東	ND	ND	ND	ND	2.4	2.3	ND	0.55	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.25	ND	5.25
丹後半島北東	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.10	ND	3.10
愛媛沖	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
能登半島北端	ND	ND	ND	ND	ND	5.7	ND	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.30	ND	8.30
15日本海航路 (2015/09/24-10/01)																				
明石海峡付近	0.57	0.52	4.9	ND	1.7	1.1	0.76	0.38	ND	0.75	ND	ND	ND	0.83	ND	ND	ND	10.68	0.83	11.51
播磨灘	0.45	0.68	4.9	0.41	4.1	2.6	0.87	0.53	ND	0.74	ND	ND	ND	0.9	0.67	2	ND	15.28	3.57	18.85
三原沖	0.34	0.4	0.33	0.4	2.8	2.6	0.71	0.37	ND	ND	ND	ND	ND	2.2	ND	1.9	ND	7.95	4.1	12.05
宇部沖	0.39	0.39	ND	ND	1.3	1.4	0.66	0.35	ND	0.79	ND	ND	ND	0.84	0.79	1.2	ND	5.28	2.04	7.32
釜山港周辺	0.67	0.5	0.49	ND	1.2	1.9	0.6	0.38	ND	ND	ND	ND	ND	0.76	ND	1.5	ND	16.54	3.13	19.67
対馬東方	0.48	0.45	ND	ND	1.8	0.94	ND	0.36	ND	ND	ND	ND	ND	0.76	ND	1.2	ND	4.03	1.96	5.99
対馬と門司の間	0.33	0.36	0.36	ND	7.5	1.8	ND	0.38	ND	ND	ND	ND	ND	0.66	ND	1.4	ND	10.73	2.06	12.79
鳥取から兵庫沖	0.36	0.33	ND	ND	0.72	0.55	ND	0.33	ND	ND	ND	ND	ND	0.64	ND	ND	ND	2.29	0.64	2.93
京都沖	0.35	ND	ND	ND	0.86	0.53	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	0.71	ND	1.1	ND	2.04	1.81	3.85
金沢沖	0.40	ND	ND	ND	0.96	0.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	ND	ND	ND	1.94	0.67	2.61
佐渡島西	0.48	ND	ND	ND	0.57	0.51	ND	0.32	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	ND	ND	ND	1.88	0.67	2.55
津軽半島西	0.33	ND	ND	ND	1.3	0.71	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	0.71	ND	ND	ND	2.64	0.71	3.35
下北半島沖	ND	ND	ND	ND	0.84	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	ND	ND	ND	1.53	0.67	2.2
検出下限値	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6			

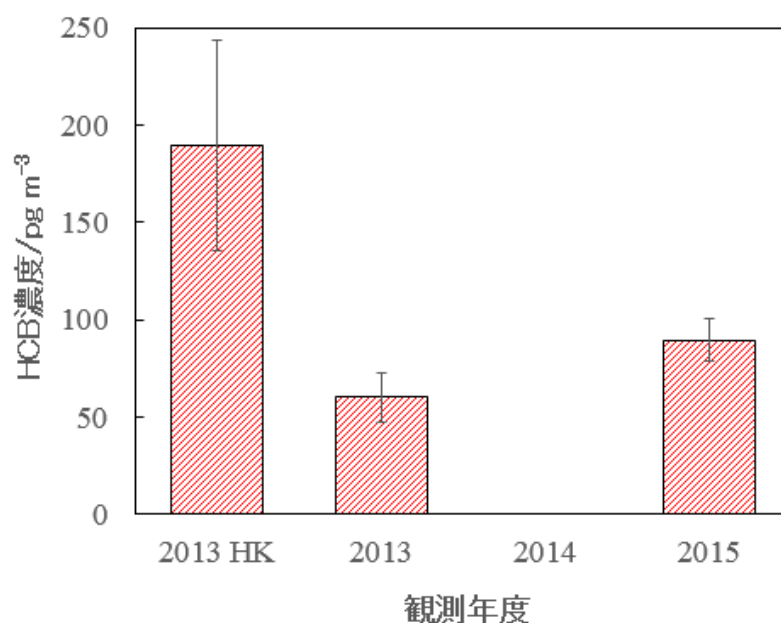
一方、洋上大気中のPOPs観測については、2014年観測がエアーサンプラー不具合のために2試料しか採取ができなかったものの、合計29試料の採取及び分析を行った。本研究により採取した大気試料の全分析結果を表(2)-6に示した。海水試料に対して分析試料総数が極端に少ないのは、微量の大気中POPsを検出できるよう、航走中の大気を8時間にわたって捕集しているためである。したがって、海水試料のHCHsの項で述べたように、本研究で得られる大気データはおよそ376km程度の長距離区間の平均値（1時間当たり約47km航走）を示していることになる（図(2)-1～図(2)-3参照）ので、特定の空気塊や汚染源からのPOPsを検出しているわけではない。以下には、特徴的な観測結果が得られたPOPsごとに結果と考察を述べる。

表(2)-6 2013～2015年度に実施した篤志観測船・飛鳥II航海で得られた大気中POPs濃度の全分析結果
(ND：検出下限以下、-：測定しなかった項目)

観測点 船名 番号	alpha- HCH	beta- HCH	gamma- HCH	delta- HCH	HCB	o,p-DDE	p,p-DDE	o,p-DDD	p,p-DDD	o,p-DDT	p,p-DDT	Aldrin	Dieldrin	Endrin	heptachlor	oxy- heptachlor chloride	cis- heptachlor epoxide	trans- chlordane	cis- chlordane	trans- nonachlor	cis- nonachlor	micex	DR-syn	DR-anti	alpha- HBCD	beta- HBCD	gamma- HBCD
13度ノチ海	1	5.9	6.2	1.2	ND	72	0.2	1.1	ND	ND	ND	ND	16	ND	1.9	ND	0.7	6.9	4.1	4.3	0.5	ND	ND	0.2	1.7	ND	ND
13度ノチ海	2	3.7	2.3	0.4	ND	53	0.1	0.8	ND	ND	ND	ND	12	ND	1.2	ND	0.4	6.0	3.0	3.8	0.3	ND	ND	0.2	4.2	ND	ND
13度ノチ海	3	6.1	2.1	0.5	ND	75	0.1	1.0	ND	ND	ND	ND	8.1	ND	7.9	ND	0.9	13	6.5	11	1.3	ND	ND	0.2	7.0	ND	ND
13日本海	1	5.1	2.2	0.8	ND	70	0.2	0.7	ND	ND	ND	ND	13	ND	1.4	ND	0.6	6.3	3.5	3.8	0.4	ND	ND	0.3	ND	0.9	ND
13日本海	2	5.1	2.6	0.6	ND	45	0.1	0.7	ND	ND	ND	ND	9.1	ND	1.0	ND	0.5	4.4	2.3	2.9	0.3	ND	ND	0.1	6.3	9.0	8.7
13日本海	3	5.9	2.5	0.6	ND	60	0.1	0.6	ND	ND	ND	ND	12	ND	0.9	ND	0.8	5.4	3.6	2.0	0.4	ND	ND	0.7	2.8	ND	ND
13日本海	4	4.5	3.1	0.3	ND	45	0.1	0.7	ND	ND	ND	ND	13	ND	0.9	ND	0.4	4.7	3.8	3.8	0.5	ND	ND	0.2	ND	ND	ND
13南西諸島	1	5.5	5.5	1.2	ND	128	0.5	2.0	ND	ND	ND	ND	15	ND	2.1	ND	0.4	8.3	5.2	4.0	0.5	ND	0.7	4.5	ND	ND	ND
13南西諸島	2	4.3	5.1	1.0	ND	175	0.5	1.8	ND	ND	ND	ND	13	ND	1.7	ND	0.4	7.0	4.2	3.4	0.4	ND	0.8	5.0	ND	ND	ND
13南西諸島	3	5.9	11.0	1.2	ND	235	1.0	3.2	ND	ND	ND	ND	21	ND	3.4	ND	0.6	8.6	5.2	4.1	0.7	ND	0.9	4.1	ND	ND	ND
13南西諸島	4	4.3	7.6	1.7	ND	244	1.0	3.1	ND	ND	ND	ND	14	ND	2.3	ND	0.7	6.8	4.7	3.7	0.7	ND	0.8	3.3	ND	ND	ND
13南西諸島	5	6.0	4.3	1.3	ND	218	1.0	5.2	ND	ND	ND	ND	14	ND	1.6	ND	0.5	7.1	5.3	3.8	0.5	ND	1.9	7.8	ND	ND	ND
13南西諸島	6	5.8	8.9	2.2	ND	242	1.3	4.7	ND	ND	ND	ND	15	ND	2.5	ND	0.5	8.1	4.6	3.7	0.6	ND	2.9	2.2	ND	ND	ND
13南西諸島	7	6.6	3.9	1.4	0.3	212	1.1	4.5	ND	2.4	ND	ND	18	ND	1.7	ND	0.3	7.0	3.9	3.7	0.7	ND	1.7	6.9	ND	ND	ND
13南西諸島	8	4.3	4.6	3.1	ND	260	1.1	6.6	ND	ND	ND	ND	31	ND	1.9	ND	0.8	15	9.0	6.1	0.9	ND	1.7	6.9	ND	ND	ND
13南西諸島	9	2.8	5.8	0.9	ND	153	0.4	1.8	ND	ND	ND	ND	13	ND	1.6	ND	0.4	6.8	4.1	3.0	0.4	ND	0.8	1.7	ND	ND	ND
13南西諸島	10	1.8	6.1	0.9	ND	113	0.3	1.3	ND	ND	ND	ND	12	ND	1.8	ND	0.5	6.5	4.4	3.4	0.6	ND	0.8	2.5	ND	ND	ND
13南西諸島	11	2.0	5.2	0.7	ND	107	0.3	1.3	ND	ND	ND	ND	15	ND	2.0	ND	0.4	6.8	4.7	2.9	0.5	ND	0.8	2.6	ND	ND	ND
13南西諸島	12	2.9	4.8	0.9	ND	186	0.5	1.4	ND	ND	ND	ND	15	ND	1.9	ND	0.6	6.1	3.9	2.7	0.4	ND	0.6	1.9	ND	ND	ND
14日本海	1	12	10	0.6	ND	-	-	3.1	ND	ND	ND	ND	-	ND	4.1	ND	ND	13	7.7	8.6	1.5	ND	ND	6.3	-	-	-
14日本海	2	9.5	6.8	2.3	ND	-	0.5	2.4	ND	ND	ND	ND	-	ND	2.5	ND	ND	8.0	5.0	4.7	1.0	ND	1.4	1.5	-	-	-
15日本海	1	13	6.0	2.5	ND	89	0.8	1.3	ND	ND	ND	ND	17	ND	ND	ND	ND	13	12	9.8	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15日本海	3	9.8	5.3	ND	ND	111	ND	2.4	ND	ND	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	7.9	7.6	6.6	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	4	11	5.2	ND	ND	83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14	ND	0.8	ND	ND	6.0	3.7	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	5	12	3.2	1.2	ND	90	0.4	1.7	ND	ND	ND	ND	14	ND	0.8	ND	1.0	5.6	3.9	3.7	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	6	12	2.6	1.3	ND	79	0.4	1.6	ND	ND	ND	ND	15	ND	0.6	ND	1.1	4.5	3.2	2.9	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	7	9.2	3.0	0.7	ND	81	0.5	1.8	ND	ND	ND	ND	16	ND	1.0	ND	0.7	4.9	3.2	3.1	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15日本海	8	9.8	5.8	0.6	ND	93	0.5	1.7	ND	ND	ND	ND	14	ND	1.4	ND	0.9	5.2	3.7	2.8	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
検出下限値		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	1.0	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.7	0.6

f HCB

2013～2015年の間に篤志船飛鳥Ⅱの船上で捕集された大気試料について、POPsの中ではHCBがすべての試料において最も高い濃度（45～260 pg/m³）で検出された。HCBの大気中での半減期は3.3～12.4年との報告²²⁾があり、比較的高い蒸気圧を有しているため、海洋・陸上からの揮発や大気を通じて広範囲に拡散したものと推測される。また、HCBの発生源は非常に多岐に及び、HCB含有製品に由来するもの（HCBそのもの、農薬中の不純物）や有機物及び塩素を使用する熱工程からの放出（廃棄物焼却、セメント焼成炉、パルプ製造等）など様々である。特に、廃棄物焼却による環境大気への非意図的なHCBの放出の寄与率は高い²⁵⁾ことから、本観測で観測された高いHCB濃度は、日本及びその周辺諸国に発生源が多数存在することを示唆している。図(2)-12に本観測期間におけるHCB濃度変化を示した。図中の2013 HKは「13南西諸島」航海であり、その航路は他の観測と大きく異なる。また、2014年のHCBデータは欠測となっている。図(2)-12から2013年と2014年の濃度レベルはほぼ同一であり、低緯度地域における観測となる「13南西諸島」航海での濃度と比較した場合、それらの平均濃度は「13南西諸島」航海の平均値の1/2から1/3の範囲で推移していることが明らかとなった。「13南西諸島」航海におけるHCB濃度は、同一季節における日本国内の濃度と比較しても約2倍の濃度であることから、特に高濃度を示した台湾海峡周辺の中国沿岸域において産業活動の影響を特異的に受けた可能性が考えられる。

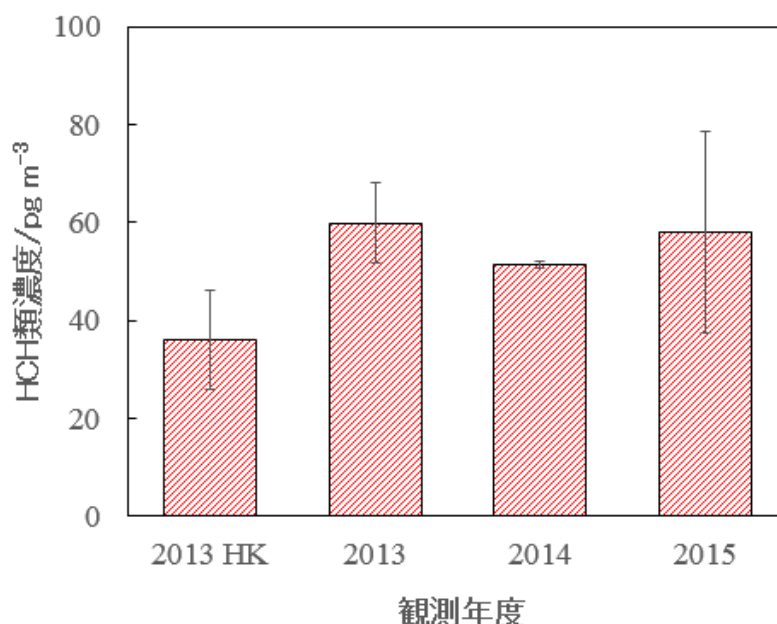


図(2)-12 2013～2015年に観測された大気中HCBの濃度変化

g HCHs

HCHのδ体は1試料を除きすべて検出下限以下であったため、ここでは全HCHs濃度をα体、β体およびγ体の合算と定義する。2013～2015年におけるHCHsの平均濃度は、HCB、クロルデン類について高い濃度を示した。工業用HCHs混合物の組成は、α体（55～80%）、β体（5～14%）、γ体

(8～15%)、 δ 体(6～10%)であることが知られている²³⁾。一方、本観測における平均的なHCHs組成は、 α 体(50±16%)、 β 体(9±4%)、 γ 体(41±15%)であり、工業用HCHs混合物の組成とは大きく異なり、 γ 体の寄与が非常に高かった。大気中で α 体が優勢な理由は、異性体間で α 体が最も大きなヘンリー一定数を有しており揮発性が高いことが要因として挙げられる。 γ 体の寄与が高い理由は、一部の地域ではHCHsの γ 体のみを精製し使用していたことから、その影響と推測される。図(2)-13に本観測期間におけるHCHs総濃度変化を示した。これより、観測期間において検出濃度レベルはほぼ同じであることが明らかとなった。ただし、2015年に実施された環境省の国内大気調査(36地点、9月下旬)の幾何平均値が56 pg/m³であること²⁴⁾、2009年～2014年における沖縄県辺戸岬の非汚染地域における夏場の大気観測値の幾何平均値が16 pg/m³であること²⁵⁾を考慮すると、本観測におけるHCHs総濃度は、洋上大気としては比較的高い値であると考えられる。篤志船の観測は大気の定点捕集ではないことから後方流跡線解析の正確な適用は難しいが、空気塊の流れによって沿岸域・陸上域から影響を受けた可能性も一因と推測される。

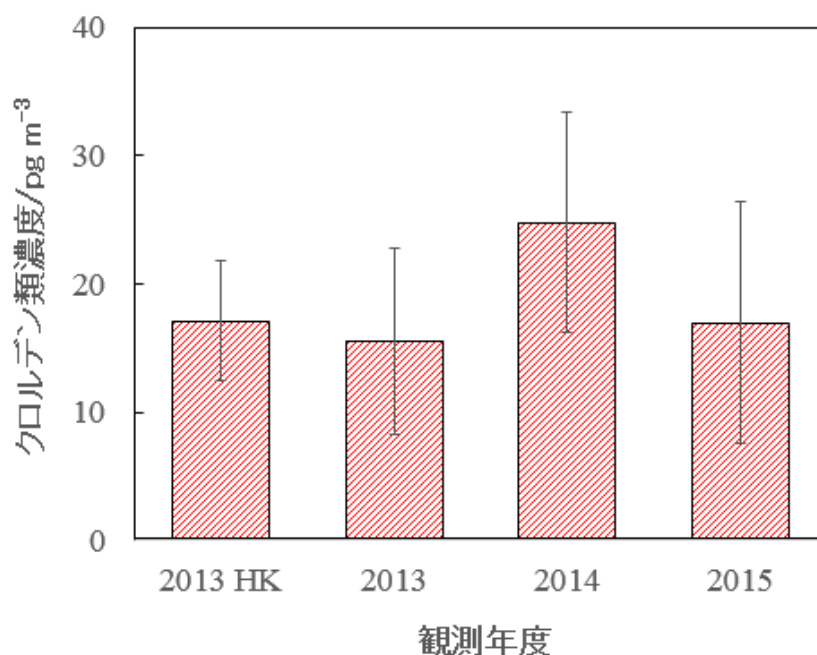


図(2)-13 2013～2015年に観測された大気中HCHsの濃度変化

h クロルデン類

2013～2015年におけるクロルデン類の総濃度(trans/cis-chlordane、trans/cis-nonachlorの合算値)は、マレーシアやフィリピンの非汚染地域における報告値(マレーシア：11 pg/m³、フィリピン：14 pg/m³)²⁶⁾と同程度であった。工業用クロルデン類は過去にシロアリ駆除等に混合物の形で散布されたが、trans-異性体はやや不安定であり、土壤中のバクテリアにより分解されやすく構造変化を受けやすい²⁷⁾。そのため、trans-chlordaneとcis-chlordaneの比率(TC/CC)は工業用クロルデン混合物を監視する一つの指標となっている。例えば、クロルデン類の使用がなかった北極の大気を観測した場合、TC/CC比は1以下となることが報告されている²⁸⁾。本観測のTC/CC比を算出すると、2013年航海では1.2～2.0、2013年「13南西諸島」航海では1.4～1.8、2014年航海では1.6～1.7、2015

年航海では1.0～1.6となった。すなわち、本観測におけるTC/CC比は、いずれも1.0を超える値で推移しており、近年、大気へのクロルデン類の流入があったことを示唆している。全体的な濃度傾向を比較すると、2013年「13南西諸島」航海とそれ以外の航海とでクロルデン類の総濃度に有意差 ($p<0.05$) は見られなかった。図(2)-14に本観測期間におけるクロルデン類総濃度変化を示した。これより、2014年の観測結果はやや高い値であったが、標準偏差の範囲を考えると観測期間を通してほぼ同程度の濃度レベルであった。また、ほぼすべての試料で異性体存在比は、trans-chlordane > cis-chlordane $\approx$ trans-nonachlor > cis-nonachlorの関係にあり、本観測における海洋中の存在比と同一であった。



図(2)-14 2013～2015年に観測された大気中クロルデン類の濃度変化

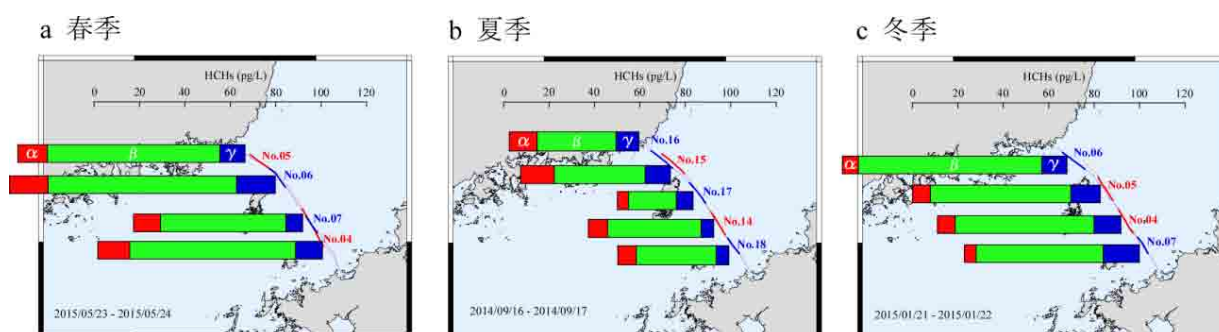
i DDTs

2013～2015年の間、DDEの検出頻度は高い一方で、DDTやDDDの検出頻度は非常に低かった。DDEの中では観測期間を通してp,p'-DDEが優勢であり、検出されるDDEの約8割を占めた。全体的な傾向として、「13南西諸島」航海の一部を除きDDT類の組成は各地点においてほぼ均一であった。DDT類の蒸気圧は α -HCHの1/5から1/10に相当し²⁹⁾、その水溶解度は低く、相対的に大きなヘンリー定数を有している。したがって、本観測において大気中のDDT類がほぼ均一な組成で存在しているという理由は、新たに使用されたDDT類の影響ではなく、本観測が東アジア周辺に局在化した過去のDDT類の影響をより強く受けていることを示唆している。2013年12月下旬の「13南西諸島」航海では相対的に高い濃度 (4.5～6.6 pg/m³) のDDEが検出され、特に台湾北部沖合ではo,p'-DDT (2.0～2.4 pg/m³)、p,p'-DDT (2.7～3.7 pg/m³)、p,p'-DDD (4.0～5.6 pg/m³) もDDEと同程度の濃度レベルで検出された。その結果、台湾北部沖合では、DDT類総濃度として、最高で16 pg/m³の濃度が観測された。本観測期間におけるDDT類総濃度変化から、2013年から2014年にかけてDDT総濃度がやや増加をしたことが明らかとなった。

2) 対馬海峡における海水中POPの集中観測

篤志観測船・飛鳥IIによる2013年の対馬海峡周辺の東シナ海観測によって、海水中のHCHsが対馬西側及び済州島北側で比較的高濃度であることが分かった（図(2)-8a）。これは当該海域の海水のHCHs汚染源が、日本側ではなく朝鮮半島側にあることを示唆している。対馬海峡では、隣接する東シナ海及び黄海から絶えず表層水（対馬海流水）が日本海へと流入している。この対馬海流水は、海峡内にある対馬によって西側の西水道及び東側の東水道に分岐されて日本海へと輸送されることになる。したがって、対馬海峡において集中的に観測を行うことで高濃度のHCHsを含む対馬海流水が、いつ、どのルートで日本海へ輸送されるのか、を推測することが可能になる。また、日本海で観測されるHCHsの起源の多くが中国にあると仮定するならば、対馬海流水の流動に大きな影響を及ぼす長江を起源とする低塩分水の動態に合わせて観測を行うことで、中国大陆の河川水等の影響度を把握することが可能になる。そこで本研究では、低塩分水の流動には明確な季節変動がある¹⁶⁾ことから、夏季（低塩分水増大期）、冬季（低塩分水減衰期）、春季（低塩分水増大期の直前）の3シーズンで集中観測を実施した。

図(2)-15には各シーズンの観測例を示した。1日の往復観測によって、西水道で1～2点、東水道で3点の調査ができた。本研究によって得られた観測結果は表(2)-7にまとめた。季節を問わず、いずれの異性体も西水道の方が東水道よりも高い濃度が検出される傾向があることが分かる。したがって、対馬海峡を介した日本海へのHCHsの輸送には西水道が大きな役割を果たしていることが明確になった。HCHsの工業製剤については多くの国では1970年代に使用中止措置がとられたが、中国は1983年まで製造を続けており、世界における生産量の約3割を生産していた主要生産国である³⁰⁾。今回明らかになった両水道間での濃度差は、中国国内に現存する局在化した汚染源を經由したHCHsの溶出によるものである可能性がある。一方、各シーズンで比較すると、低塩分水が増大する夏季よりも、むしろ春季や冬季に全HCHs濃度が高かった。この結果は、対馬海峡周辺で観測されるHCHsが中国大陆の河川等の淡水に由来するのではなく、河口域の沿岸海水に起源を持つ可能性を示唆している。中国の工業地帯は長江河口域の江蘇省、浙江省、山東省の東シナ海に面した沿岸部に集中的に立地している。今回の結果から、これらの沿岸域の海水には高濃度のHCHsが含まれており、これが対馬海流水の一部となって主に対馬海峡西水道から絶えず日本海へ流入していること、夏季には長江の流量が増すことによって海水中のHCHs濃度がむしろ希釈されていること、が推察される。



図(2)-15 篤志観測船・ニューかめりあ号による対馬海峡集中観測の結果
(a: 春季、b: 夏季、c: 冬季の観測結果の一部を示す)

表(2)-7 対馬海峡集中観測におけるHCHsの観測結果

観測時期	西水道				東水道			
	α -HCH pg/L	β -HCH pg/L	γ -HCH pg/L	Σ HCH pg/L	α -HCH pg/L	β -HCH pg/L	γ -HCH pg/L	Σ HCH pg/L
春季 (2015/05/22-05/25)	14.6 $\pm$ 1.1	75.7 $\pm$ 0.8	10.3 $\pm$ 0.2	101.9 $\pm$ 1.4	13.2 $\pm$ 2.4	64.6 $\pm$ 13.0	10.5 $\pm$ 3.3	88.2 $\pm$ 18.5
夏季 (2014/09/13-09/18)	12.3 $\pm$ 4.5	41.2 $\pm$ 5.7	8.0 $\pm$ 2.3	61.6 $\pm$ 11.3	10.5 $\pm$ 2.8	33.2 $\pm$ 7.2	8.6 $\pm$ 5.2	52.4 $\pm$ 11.0
冬季 (2015/01/20-01/24)	7.8 $\pm$ 0.9	69.6 $\pm$ 7.0	11.8 $\pm$ 1.8	89.2 $\pm$ 5.6	6.4 $\pm$ 1.0	58.4 $\pm$ 7.1	11.6 $\pm$ 2.9	76.3 $\pm$ 9.8

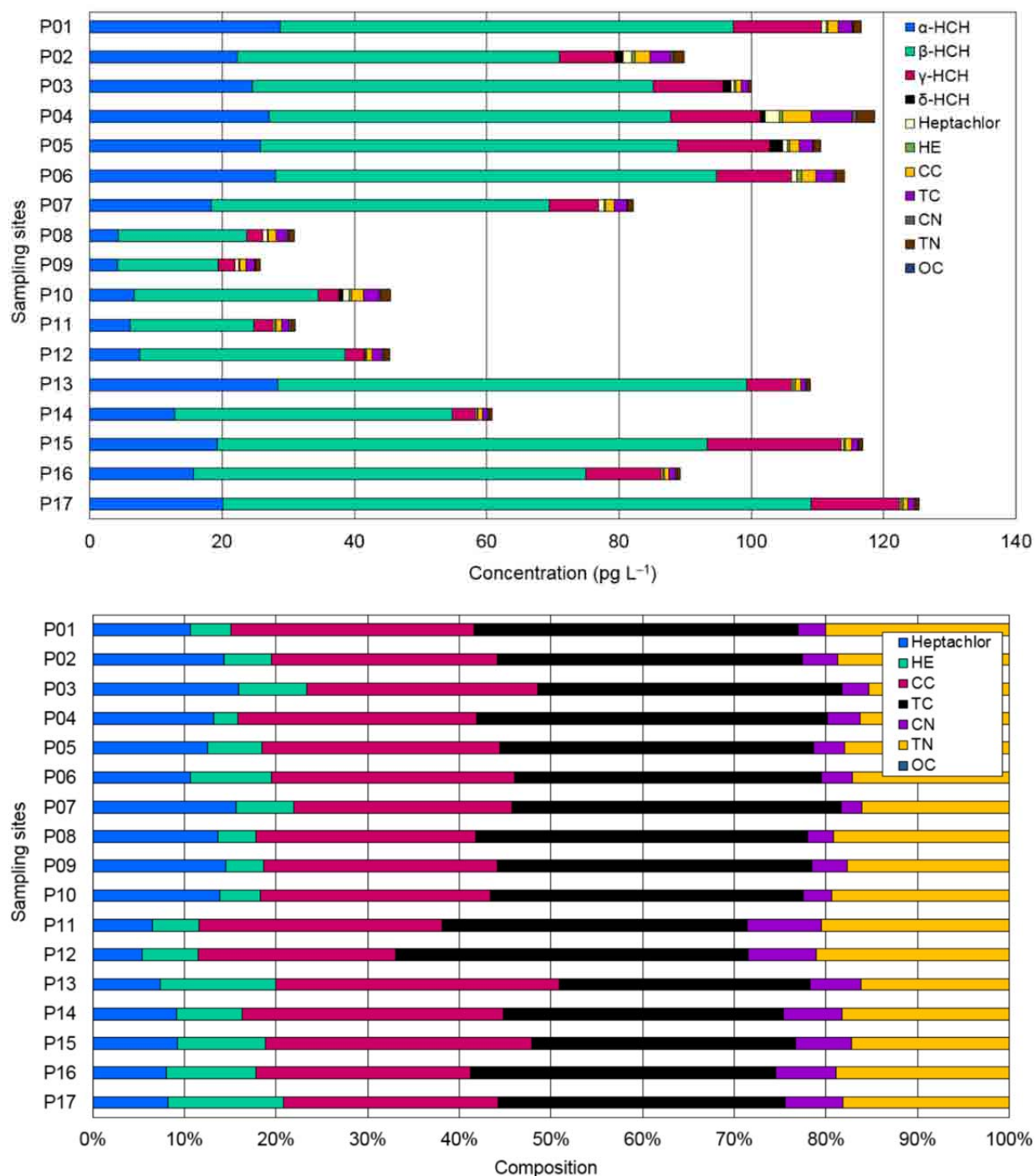
(2) 観測船を利用した日本周辺海域における海水中POP水平分布の解析

1) 広域におけるPOP観測

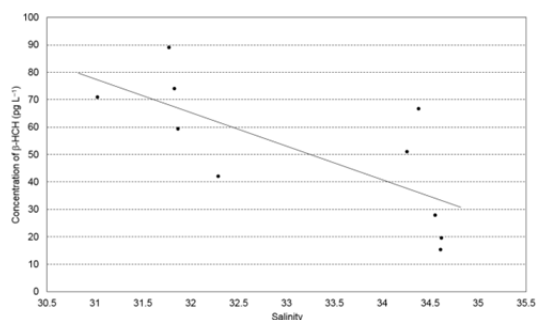
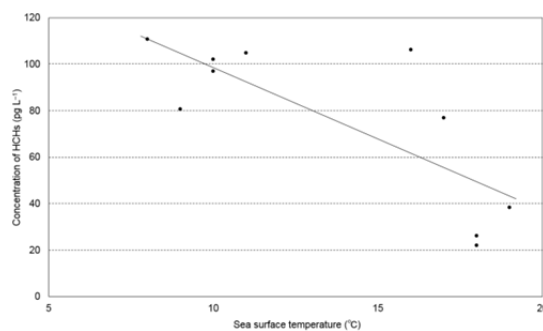
調査期間において、HCHsは22～120pg/Lの濃度範囲にあり、幾何平均値($\pm$ 標準偏差)は70 $\pm$ 30pg/Lであった。クロルデン類は2～14pg/Lの濃度範囲にあり、幾何平均値は4 $\pm$ 3pg/Lであった。ヘプタクロル類(ヘプタクロルとHEの合計; HEPCs)は0.4～3pg/Lの濃度範囲にあり、幾何平均値は0.8 $\pm$ 0.6pg/Lであった(図(2)-16)。これらの濃度を、内陸水を対象とした環境省のモニタリング調査結果³¹⁾と比較すると、得られた濃度範囲は内陸水における調査結果の下限値レベルであることが分かった。これまで報告された日本近海における海水中POP濃度としては、東シナ海で1990年前後にHCHsが約2000pg/Lで検出されており³²⁾、南シナ海でも同様にほぼ同じ時期に約1000pg/Lで検出されている^{32), 33)}。これらの報告を考慮すると、おそらく現状においては、2004年に発効されたPOP条約に基づいた各国の施策により、新たに合成されたPOPの近年における海洋への流入そのものが減少しているものと推測される。HCHsの環境中の異性体組成は、その起源に依存することが知られている。本研究では、測定したPOPの総濃度に占めるHCHsの割合は84%以上であり、この化合物が海水中における主要なPOPであることが明白となった。検出されたHCHsの中でも特に優勢な異性体は、 β 体であり、次いで、 α 体、 γ 体、 δ 体の順序となった。この異性体の優勢順序は、本研究の篤志観測船・飛鳥II及びニューかめりあ号による観測結果と一致している。

日本海と黄海における塩分を比較したところ、日本海では34.261～34.619の範囲となり、黄海では31.026～32.290の範囲となった。すなわち、黄海における塩分濃度は日本海における塩分濃度よりも低く、河川等の淡水の影響をより強く受けていると考えられる。そこで、塩分とHCHの β 体濃度のプロットを試みた結果、有意な負の相関関係($R^2=0.53$; $P<0.05$)が得られた(図(2)-17)。すなわち、塩分の低い黄海において、より高濃度の β 体濃度を示す結果となった。HCHsの中でも β 体は酸化還元状態における分解に対する抵抗力が最も強い³⁴⁾ことから、黄海の β 体濃度が高かった理由としては、中国国内に現存する局在化した汚染源からの淡水等を経由したHCHsの溶出が考えられる。HCHsは極域の大気や海洋でも観測されるなどPOPの中でも長距離移動性が高い物質である。そこで、日本海において観測されたHCHs濃度を表層水温と比較した。なお、利用した表層水温データには採水時における気象庁の日別海流データの表層水温³⁵⁾を用いた。その結果、表層海水温度に対するHCHs濃度は有意な相関関係($R^2=0.59$; $P<0.01$)にあることが分かり、表層水温が高いほど濃度が低い傾向を示した(図(2)-18)。また、HCHsのヘンリー一定数は他のPOPよりも相対的に大きいことから、本研究で得られた表層水温との相関関係は、HCHsが温度依存性に起因した二次放出の変化を受けやすいということを証明しているものと考えられる。次に、クロルデン類とヘプタクロル類の相関関係を調べるため、全調査期間における両者の濃度をプロットした。その結果、両者は非常に高い正の相関関係($R^2=0.92$; $P<0.01$)にあった(図(2)-19)。これは、ク

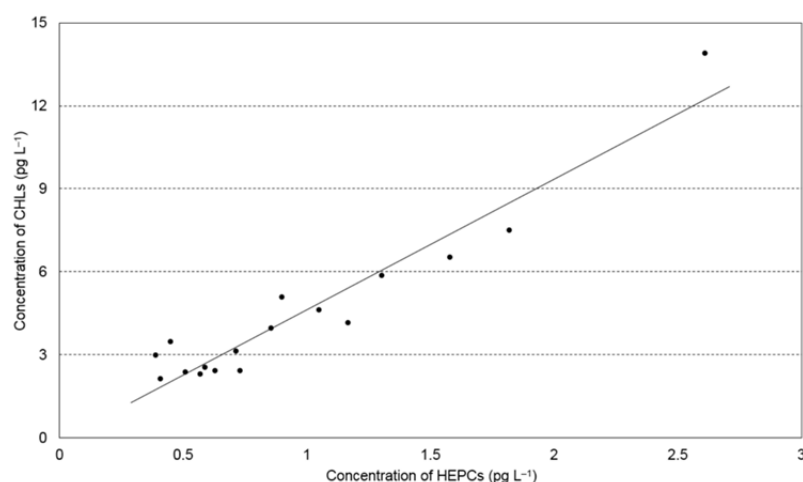
ロルデン類とヘプタクロル類が、ともに低い揮発性であり、本質的に水溶性が高くなく、両者の物理化学的性質が類似していることが考えられる³⁶⁾。また、両者の使用用途がほぼ同一であったことも相関の高かった理由のひとつと考えられる。



図(2)-16 観測船によるPOPs調査の全分析結果（上段）と各成分の濃度割合（下段）

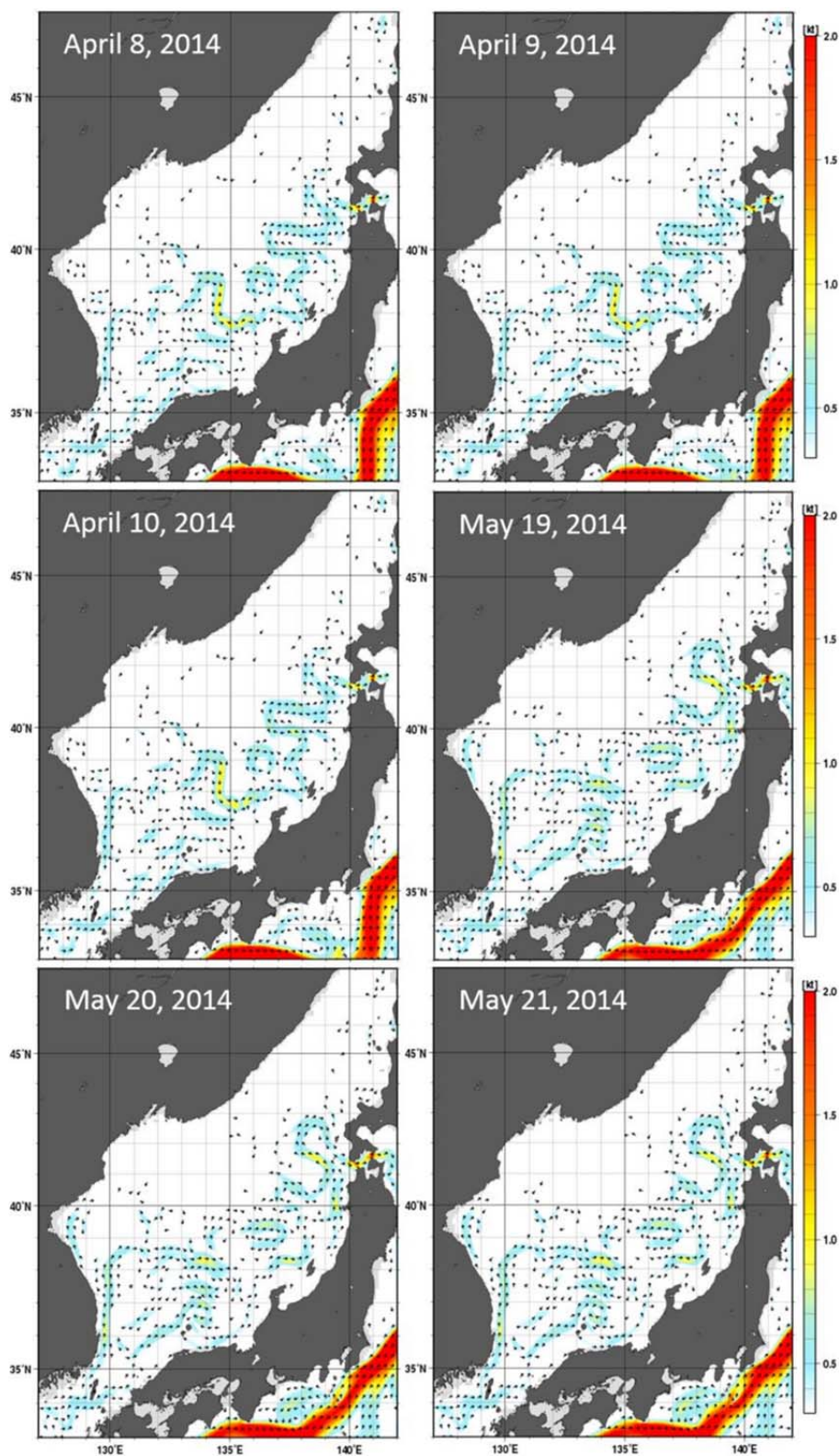
図(2)-17 β -HCHと塩分の相関関係

図(2)-18 HCHsと水温の相関関係



図(2)-19 海水中のクロルデン類とヘプタクロル類の相関関係

日本海におけるPOPの輸送過程を理解するために、日本海の調査地点(P01～P12)に注目した。その結果、対馬海流付近の採水地点(P08、P09、P10、P11およびP12)はPOP総濃度が低い値(26～45pg/L)を示す傾向にあり、対照的に能登半島西方の沖合の採水地点(P5、P6およびP7)のPOP総濃度は110～120pg/Lと明らかに高かった(図(2)-16)。これは、上述の篤志観測船を用いた2007～2015年の日本海におけるHCHsの水平分布傾向と一致している。図(2)-20には気象庁の日別海流データ³⁷⁾を用いて試料採取時の日本海表層流の流向を示した。対馬海峡を通過した対馬海流水は大まかに分けて3つのルートに分岐している。すなわち、対馬の西側・西水道を通過して朝鮮半島沿いに北上する流れ、対馬の東側・東水道を通過して日本列島沿いを北上する流れと、この流れから隠岐諸島手前で分岐した隠岐諸島北側の東向きの流れ、である。図(2)-20によれば、これら3つの表層流は能登半島西方の沖合で合流し、その後は蛇行しながら日本列島沖を北上して、その多くは津軽海峡から太平洋へと流出する様子が理解できる。上述の篤志観測船・ニューかめりあ号による対馬海峡の集中観測から、西水道が東水道に比べてHCHs濃度が有意に高いことが明らかになっている(表(2)-7)。また、過去の数多くの物理観測から西水道を通過する対馬海流水は黄海及び中国大陸沿岸の影響を強く受けることは海洋学的には自明であり、本研究による篤志観測船(図(2)-8)及び観測船(図(2)-16)を用いたPOP観測から中国大陸沿岸域や黄海では比較的高いPOP濃度が検出されることも明らかになった。以上のことから、日本周辺の日本海で観測される能登半島西方沖を境にした南北(経度方向に見ると東西)でのPOP濃度の有意な相違は、当該海



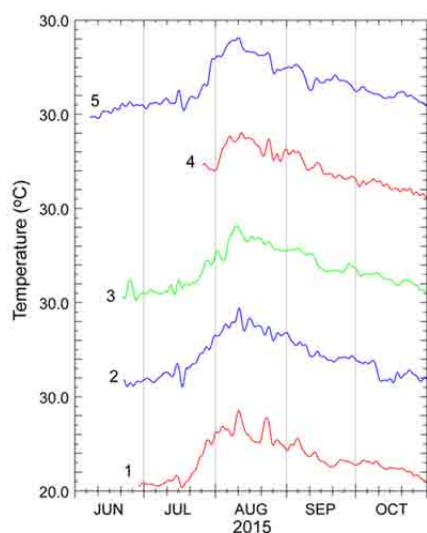
図(2)-20 本観測時における表層海流の流向流速データ

(気象庁HP : http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/data/db/kaikyo/daily/current_HQ.html より)

域において対馬海峡の西水道及び東水道を通過したPOPs濃度の異なる3つの対馬海流水が合流するために、結果として当該海域の北方で急激にPOPs濃度が増加したように観測されるものと考えられる。

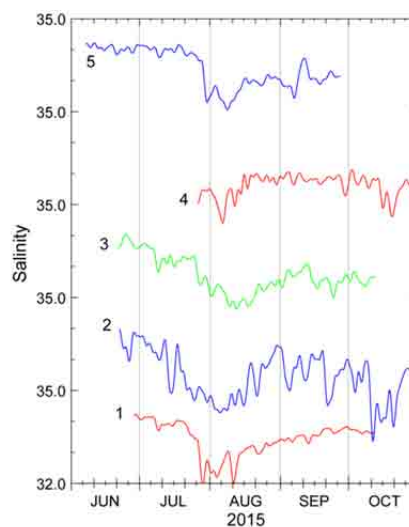
2) 対馬海峡周辺における長江を由来とする低塩分水の追跡

対馬海峡域に点在する漁業用定置網に設置した水温塩分計によって得られた各測点の水温の時系列を図(2)-21に示した。ただし、見やすくするために郷ノ浦(1)の水温を基準に10℃ずつグラフをずらして表示している。各測点ともよく似た変動を示しており、7月下旬から8月上旬にかけて急上昇し、8月10日前後に最高水温(28~29℃台)に達している。その後、数日程度の昇降を繰り返しながら、10月には20℃台にまで低下するという季節変動を示している。全点で類似の変動を示していることから、水温の季節変動には海面熱収支の寄与が大きいと考えられる。各測点の塩分の時系列を図(2)-22に示した。水温と同様に、郷ノ浦(1)を基準に3.0毎にグラフをずらして表示している。塩分も7月下旬から8月上旬にかけて急激に低下し、8月上旬~中旬に最低値を示し、8月下旬以降に上昇するという季節変動を示している。8月を中心とした塩分低下が、長江希釈水によるものと考えられる。季節変動のパターンは各測点で類似しているが、塩分値に注目すると、対馬海峡西水道に面した豆蔵(2)で特に低く、8月5日に極小値31.283を記録している。これは、対馬海峡西水道の方が東水道よりも長江希釈水の通過流量が大きいことを反映しており、過去の研究^{16), 38)}でも西水道は東水道とは異なる変動を示すことが明らかとなっている。



図(2)-21 表層水温の時系列

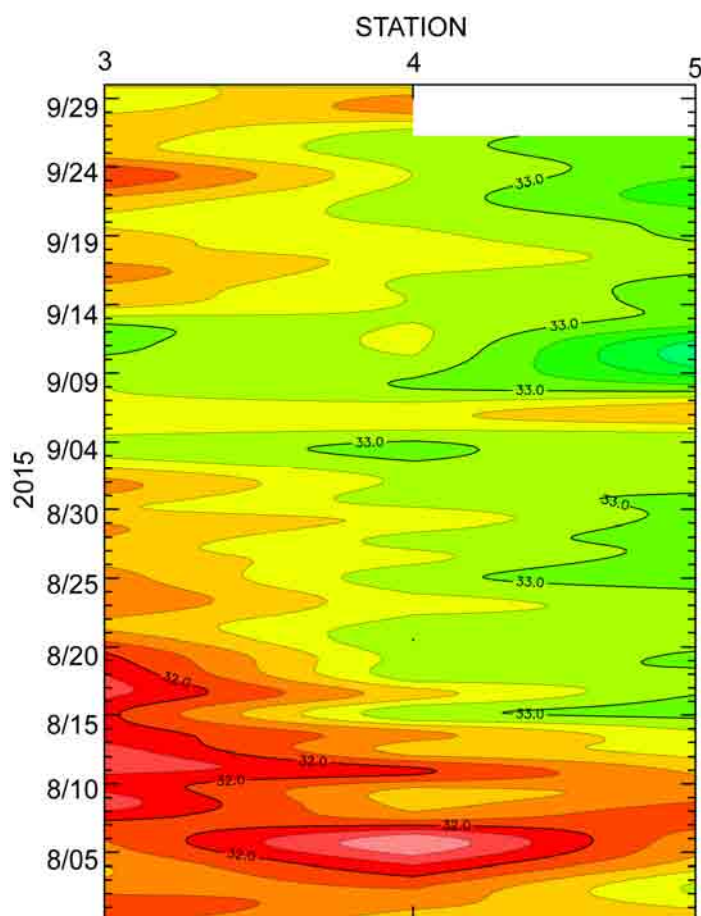
(図中の番号は図(2)-6の観測点番号を示す)



図(2)-22 表層塩分の時系列

(図中の番号は図(2)-6の観測点番号を示す)

全測点で塩分データが得られた8月~9月の塩分変動に注目すると、多少のばらつきはあるものの、全測点でほぼ一斉に塩分低下(あるいは塩分上昇)を示していることが分かる。そこで、対馬海峡東水道を横断するような測点(美津島-沖ノ島-蓋井島)について時空間ダイヤグラムを作成した(図(2)-23)。一見して水道東部で高塩分、西部で低塩分な傾向が認められるが、8月5日~6日を中心に東水道全体が32.2以下となっている時期がみられる。この期間に最も低塩分なのは



図(2)-23 対馬海峡東水道における表層塩分の時空間ダイアグラム

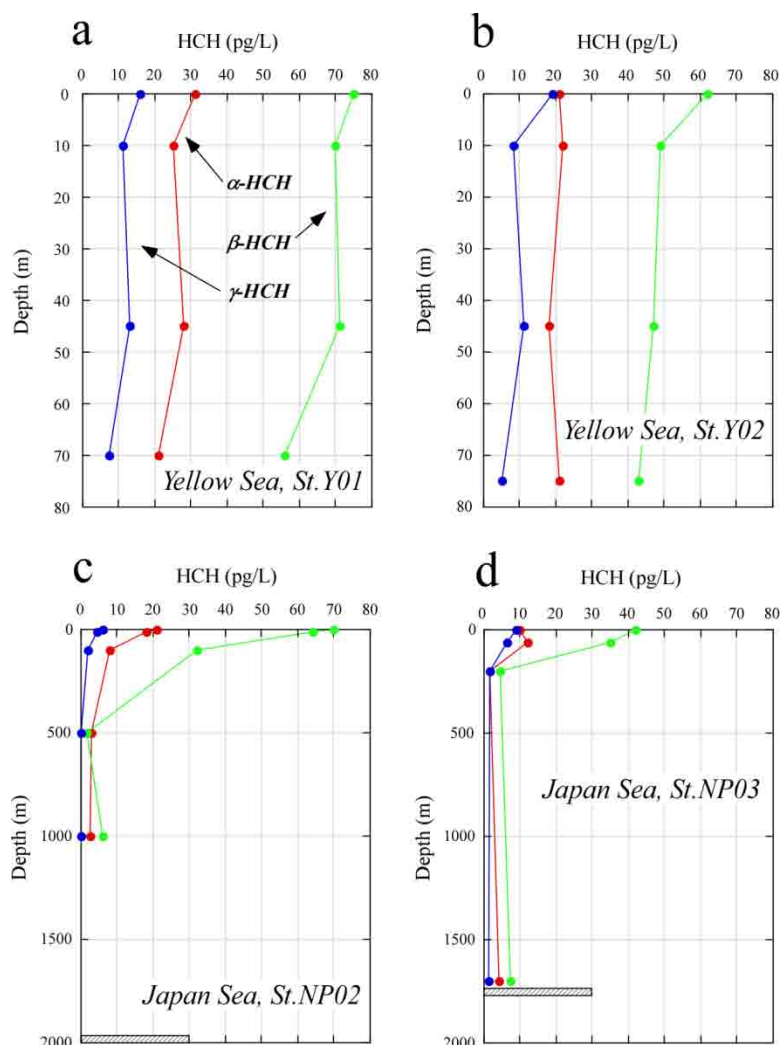
(横軸：空間、縦軸：時間（下から上に向かって経過）、図中の数字は図(2)-6の観測点番号)

水道中央部の沖ノ島（4）であり、更にこのような状態は3日～5日程度の時間スケールをもつことがわかる。これほど顕著ではないが、同様に東水道全体が低塩分になる時期が8月11日、8月17日、8月23日、9月8日、9月17日などに認められる。

上述のような変動は、対馬海峡東水道に低塩分水がパッチ状に流入していることを示している。すなわち対馬海峡への長江希釈水の流入には、季節変動として現れるような長周期の変動に、3～5日で変動する短周期変動が重なっており、後者は間欠的な低塩分水塊の通過によって引き起こされていると考えられる。対馬海峡を通過した低塩分水塊は、対馬海流によって日本海内部に移流され、その過程で周囲の海水と混合し、徐々に水塊としての特性を失ってゆくと考えられる。このような海水の拡散・混合過程は、塩分（淡水）のみならず、海水中の溶存態、懸濁態の化学物質の分布を考える上でも重要と考えられる。

（3）海水中におけるPOPs鉛直分布の観測を目指した現場濾過装置の開発

本研究によって新たに開発したPOPs現場濾過装置を用いて黄海及び日本海で得たHCHsの鉛直分布を図(2)-24に示した。この結果は、海水中に溶存するHCHsを鉛直的に分析した世界で初めて



図(2)-24 黄海（a及びb）と日本海（c及びd）で得たHCHsの鉛直分布
（赤： α 体、緑： β 体、青： γ 体を示す）

の試みである。なお、HCHs以外の成分ではヘキサクロロベンゼン、ディルドリン及びクロルデン類が表層以深でも検出されたが、いずれも低濃度であり水塊の違いによる濃度差を議論できる濃度レベルではなかった。

黄海（観測点Y01：水深78m、Y02：水深84m）では、海底直上でも表層濃度の70%程度の比較的高濃度で分布することが分かった。これは、当該海域が浅く、試料採取が5月であったために冬季の鉛直混合の影響が反映されているものと考えられ、水温・塩分データも同様の結果が得られている。一方、日本海の大和海盆南西端（観測点NP02：水深1952m）及び対馬海盆南端（観測点NP03：水深1755m）では、水深100mで表層濃度の50%程度に減少し、水深500m以深では極低濃度になることが確認された。同時に得た水温・塩分データによると両海域とも水深300～400m程度に対馬海流（表層水）と日本海固有水（深層水）の境界があることから、少なくとも日本海ではPOPsが深層水中へ輸送されにくいことが明らかになった。ただし、対馬海盆南端（観測点NP03）では海底直上でもすべての異性体が検出されており、例えば表層で沈降粒子に付着して海底に到達した

POPsが海底付近で再溶出している可能性もある。なお、大和海盆南西端（観測点NP02）では、海底直上に当たる水深1900mでも観測を実施したが、バッテリー不具合により装置が動作せず試料収集ができなかった。

本観測では、あらかじめPOPs捕集材に標品を添加して測定ごとに回収率を算出して濃度換算を行っている。上述の篤志船観測などで用いる海水濃縮装置による観測の場合は各成分について回収率が70%以上を見込めるが、本観測ではすべての測定結果が40%以下と極めて低い回収率であった。したがって、ここで報告した各成分濃度の確度は低いと言わざるを得ない。回収率が低かった原因としては試料海水の通水速度が想定よりも速かった可能性が有力だが、観測した深度ごとに回収率を比較すると深度が増すほど回収率が低下することから、極低温・高水圧下での長時間海水濾過によって、我々が想定していない負荷がかかっている可能性も否定できない。今後は、低回収率の原因を探るとともに、より多くの海水を濾過することによって捕集されるPOPsの総量を増やすことでHCHs以外の多成分の検出を目指す。

5. 本研究により得られた成果

（１）科学的意義

日本海における長期的な表層海水中のPOPs観測によって、比較的高濃度で検出されるHCHsが日本海南部海域よりも北部海域で濃度が高い傾向があること、2008年から2013年にかけて全異性体の濃度が漸減傾向にあったが2013年から2015年には増加傾向に転じていることを明らかにした。日本海におけるPOPsの水平分布には、対馬海流の流路が深く関わっている可能性を示唆した。これは、中国沿岸域を汚染源としたPOPsの越境汚染が現在もなお続いていることを示唆しており、今後の継続的な調査の必要性を浮き彫りにした。また、POPs分析に特化した試料採取装置を開発し、日本海及び黄海において表層から海底直上で海水中的の溶存態HCHsの鉛直分布を世界ではじめて明らかにした。同装置の活用により、今後はPOPsの海洋中における移行及び挙動の解明が進むものと思われる。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

日本海表層におけるPOPs濃度の2007年～2015年の変動傾向：

2008年から2013年にかけて全異性体の濃度が漸減傾向にあったが2013年から2015年には増加傾向に転じていること、平均濃度で比較すると2008年当時と現在ではほぼ同等にまで濃度が増加していること。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) 功刀正行：日本海水学会誌、67, 2-11 (2013), 篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染観測

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 功刀正行：環日本海域環境研究センター重点研究プログラム成果報告会(特別講演)(2014)
「日本海域におけるPOPs汚染の動態解析」
- 2) Y. TAKAZAWA, Y. HAGA, C. MATSUMURA, M. KUNUGI, T. ARAMAKI : International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Bangkok, Thailand, 2014
“Distribution of Organochlorine Pesticides in the Japan Sea in 2014”(アブストラクト提出済み)
- 3) 高澤嘉一、荒巻能史：大気環境学会中部支部公開シンポジウム(環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催)「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」(2015)
「残留性有機汚染物質を巡る国際・国内動向と日本海周辺における存在実態」
- 4) 羽賀雄紀、山本勝也、松村千里、藤森一男：日本水環境学会MS技術研究委員会主催第22回e-シンポ(2015)
「化学物質の環境動態とリスク評価」
- 5) 高澤嘉一、羽賀雄紀、松村千里、功刀正行、荒巻能史：第75回分析化学討論会(2015)
「日本海における残留性有機汚染物質の分布」
- 6) 羽賀雄紀、松村千里、山本勝也、功刀正行、高澤嘉一、荒巻能史：全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会(2016)
「日本海及び周辺域における海洋・大気中POPs濃度の把握について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Stockholm Convention (2001). Website (<http://chm.pops.int>).
- 2) Ministry of the Environment (2015). Chemicals in the environment. (Tokyo: Government of Japan)
- 3) Wania, F. and D.Mackay (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 390-396.
- 4) Preston, M. (1996). Vapour-particle phase interactions of some selected persistent organic pollutants in the marine atmosphere. *Chemical Processes in Marine Environments*, Springer, 159-172.
- 5) Perugini, M., A. Giammarino, V. Olivieri, W. Nardo and M. Amorena (2006). Assessment of edible marine species in the Adriatic Sea for contamination from polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides. *J. Food Prot.*, **69**, 1144-1149.
- 6) Kallenborn, R. (2006). Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **63**, 100-107.
- 7) Jones, K. C. and P. de Voogt (1999). Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environ. Pollut.*, **100**, 209-221.
- 8) JPPA (1970). Noyaku Yoran. Japan Plant Protection Association, Tokyo.
- 9) Li, Y.F., D.J. Cai, Z.J. Shan and Z.L. Zhu (2001). Gridded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and lindane for China with 1/6 degrees latitude by 1/4 degrees longitude resolution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**, 261-266.
- 10) 清水潤子、杉本綾、山尾理、高橋真（2010）東シナ海における残留性有機汚染物質（POPs）調査－2008年12月測量船拓洋、海洋情報部研究報告、**46**、1-12.
- 11) 山下信義（1998）日本海北部における海水中PCBsの鉛直分布、日本環境学会誌、**24**、93-107
- 12) 功刀正行、阿部幸子、鶴川正寛、松村千里、藤森一男、中野武（2010）篤志観測船を用いた残留性有機汚染物質による地球規模海洋汚染の観測－太平洋海域観測－、分析化学、**59**、967-984.
- 13) 鶴川正寛、羽賀雄紀、鈴木元治、奥野俊博、矢本善也、松村千里、中野武、功刀正行（2012）日本周辺海域におけるPOPsの汚染特性の把握(2)、第21回環境化学討論会講演要旨集、723-724.
- 14) 羽賀雄紀、山本勝也、鶴川正寛（2014）、化学物質と環境平成25年度化学物質分析法開発調査報告書、964-988.
- 15) 竹峰秀祐、吉田光方子、松村千里、鈴木元治、鶴川正寛、中野武（2009）兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について、兵庫県環境研究センター紀要、**1**、12-19.
- 16) Senjyu, T., H. Enomoto, T. Matsuno, and S. Matsui (2006). Interannual salinity variations in the Tsushima Strait and its relation to the Changjiang discharge, *Journal of Oceanography*, **62**, 681-692.
- 17) MOE (2004). Chemicals in the environment, Annex: POPs monitoring manual. Ministry of the Environment, Japan. 205 pp.
- 18) 花輪公雄、三寺史夫（1985）、海洋資料における日平均値の作成について－日平均潮位を扱う際の留意点－、沿岸海洋研究ノート、**23**、79-87.
- 19) Kannan, N., N. Yamashita, G. Petrick and J.C. Duinker (1998). Polychlorinated Biphenyls and Nonylphenols in the Sea of Japan, *Environmental Science & Technology*, **32**, 1747-1753.
- 20) Ramu K., T. Isobe, S. Takahashi, E.-Y. Kim, B.-Y. Min, S.-U. We and S. Tanabe (2010). Spatial

- distribution of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediments from coastal waters of Korea. *Chemosphere*, **79**, 713-719.
- 21) Shimizu J., S. Takahashi, T. Isobe, A., C. Subramanian Kunacheva, M. Hukaumi, Uchida K., T. Matsumura, H. Toju, S. Tanaka, S. Fujii and S. Tanabe (2009). Development of monitoring system for persistent organic pollutants in offshore waters around Japan: Results from the first investigation in the East China Sea. *Organohalogen Compounds*, **71**, 1812-1817.
 - 22) 酒井伸一、平井康宏、高月紘 (2001) ヘキサクロロベンゼン (HCB) の環境排出とその発生源、廃棄物学会誌、**12**, 349-362.
 - 23) Breivik, K., J.M. Pacyna and J. Münch (1999). Use of alpha-, beta- and gamma-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Sci. Total Environ.*, **239**, 151-163.
 - 24) MOEJ (2015) Chemicals in the environment., Ministry of the Environment, Japan. 648 pp.
 - 25) Takazawa, Y., T. Takasuga, K. Doi, M. Saito and Y. Shibata (2016). Recent decline of DDTs among several organochlorine pesticides in background air in East Asia, *Environ. Pollut.*, Epub ahead of print.
 - 26) UNEP (2015) Global monitoring plan for persistent organic pollutants. Second regional monitoring report annex (Asia-Pacific region), United Nations Environment Programme, 131 pp.
 - 27) Beeman, R.W. and F. Matsumura (1981). Metabolism of cis- and trans-chlordane by a soil microorganism, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 84-89.
 - 28) Hung, H., C.J. Halsall, P. Blanchard, H.H. Li, P. Fellin, G. Stern and B. Rosenberg (2002). Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 862-868.
 - 29) Suntio, L.R., W.Y. Shiu, D. Mackay, J.N. Seiber and D. Glotfelty (1988). Critical review of Henry's law constants for pesticides, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **103**, 1-59.
 - 30) Fu, J.M., B.X. Mai, G.Y. Sheng, G. Zhang, X.M. Wang, P.A. Peng, X.M. Xiao, R. Ran, F.Z. Cheng, X.Z. Peng, Z.S. Wang and U.W. Tang (2003). Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview, *Chemosphere*, **52**, 1411-1422.
 - 31) MOE (2015) Chemicals in the environment, Ministry of the Environment, Japan. 648 pp.
 - 32) Chernyak, S.M., V.M. Vronskaya and T.P. Kolobova (1992). Migratory and bioaccumulative peculiarities in the biogeochemical cycling of chlorinated hydrocarbons, In: Nagel, P.N., (Ed), Results of the Third Joint US Bering and Chukchi Seas Expedition (BERPAC) summer 1998. US Dept. of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC, pp. 279-284.
 - 33) Cai, M.G., C.R. Qiu, Y. Shen, M.H. Cai, S.Y. Huang B.H. Qian, J.H. Sun and X.Y. Liu (2010). Concentration and distribution of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in seawater from the Japan Sea northward to the Arctic Ocean, *Sci. China Chem.*, **53**, 1033-1047.
 - 34) Bachmann, A., P. Walet, P. Wijnen, W. de Bruin, J.L.M. Huntjens, W. Roelofsen and A.J.B. Zehnder (1988). Biodegradation of alpha- and beta-hexachlorocyclohexane in a soil slurry under different redox conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 143-149.
 - 35) JMA (2014) Japan Meteorological Agency website:
http://www.data.jma.go.jp/kaiyou/data/db/kaikyo/daily/sst_HQ.html

- 36) Rostad, C.E. (1997) Concentration and transport of chlordane and nonachlor associated with suspended sediment in the Mississippi River, May 1988 to June 1990, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **33**, 369–377.
- 37) JMA (2014) Japan Meteorological Agency website:
http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/data/db/kaikyo/daily/current_HQ.html
- 38) Senjyu, T., I.-S. Han and S. Matsui (2009) Connectivity between the interannual salinity variation in the western channel of the Tsushima Strait and hydrographic conditions in the Cheju Strait, *Journal of Oceanography*, **65**, 511-524.

(3) 大気・海洋環境中のPAHs類二次生成と毒性化の解明に関する研究

京都大学

大学院エネルギー科学研究科

亀田 貴之

平成25～27年度累計予算額：11,800千円（うち平成27年度：3,700千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

近年中国では、窒素酸化物（ NO_x ）などのガス状物質に加え、多環芳香族炭化水素（PAH）やそのニトロ誘導体（NPAH）も大気中に高濃度で存在し、さらに日本に長距離輸送されることが報告されている。強変異原性物質であるNPAHは有機物の燃焼時に生成するほか、大気中に共存する NO_x がPAHと反応することにより二次生成することも知られている。一方、同じく中国を発生源とする黄砂も日本へ長距離輸送されており、この過程で上述の大気汚染物質を吸着し、運搬するだけでなく、高活性の反応場として大気汚染物質の化学変化をもたらす可能性がある。本研究では、長距離輸送中のPAH類二次生成反応の重要性を評価する上で必要な、反応速度定数や生成物収率等の情報を得るために、室内反応実験を行った。その結果、これまで反応速度定数が得られていなかった3種のPAH類とOHラジカルおよび NO_3 ラジカルとの気相における反応速度定数を、新たに明らかにすることができた。また、土壌粒子表面におけるPAHニトロ化実験を模擬大気実験系内で行い、黄砂表面におけるNPAHの二次生成メカニズムについて解析を行うとともに、この反応に関わる速度定数や生成物収率などを明らかにした。これらの値は、サブテーマ（4）で取り扱う化学輸送モデルの精緻化に貢献できるものと考えられる。

[キーワード]

PAH、大気内二次生成、ガス相ラジカル反応、気-固不均一反応、黄砂

1. はじめに

PAH、NPAHは主に石炭、石油等の化石燃料など有機物の不完全燃焼によって生成し、大気中に放出される。また、NPAHの一部は発生源から直接排出されるだけでなく、大気中においてPAHが NO_x と反応する事で二次生成することも知られている¹⁾。代表的な二次生成NPAHとしては2-ニトロペレン（2-NP）および2-ニトロフルオランテン（2-NFR）が挙げられる。これらはガス相での反応によって生成するNPAHであり、2-NPは主にOHラジカルの開始反応により大気内で二次生成することが知られている²⁾。OHラジカルは大気中の光化学反応によって生成する短寿命の活性種であり、夜間の濃度はほぼゼロとなる。したがって2-NPの生成は主に日中に起こると考えられる³⁾。一方2-NFRはOHラジカルのほかに、夜間に濃度が上昇する NO_3 ラジカルの開始反応によっても生成し、日中だけでなく夜間においても生成される⁴⁾。いずれの二次生成NPAHも燃焼起源粒子中からは検出されていない。一方、4—6環のPAHは、様々な粒子表面上に吸着し、それらが微量の HNO_3

を含むNO₂ガスに曝露されると、モノ-あるいはジニトロ-PAHを生成することが報告されている⁵⁻⁹⁾。固体表面反応によるNPAHの生成は、燃焼による一次生成と同様に求電子ニトロ化により起こるため、ガス相反応とは異なりピレン (Py) からは1-ニトロピレン (1-NP)、フルオランテン (FR) からは3-ニトロフルオランテン (3-NFR) が優先的に生成される。

近年中国では、エネルギーの消費量急増に伴って環境問題が深刻化しており、NO_xや硫黄酸化物 (SO_x) といった大気汚染物質に加え、PAHの濃度も日本の数十～数百倍高く¹⁰⁾、さらにそれらが日本海を越えて日本に長距離輸送されていることが分かってきた¹¹⁾。一方、同じく中国大陸を発生源とする黄砂も、春先になると偏西風とともに日本列島に到来し、長期的な傾向は必ずしも明瞭ではないものの、近年日本で黄砂が観測されることが増加している¹²⁾。黄砂はケイ素やアルミニウムを主成分とする様々な鉱物で構成され、大気汚染物質をその表面に吸着し、運搬する疑いが持たれている¹³⁾。また、NO_xやSO_xなどの酸性ガスは、黄砂に吸着した後、容易に化学変化することが報告されており、その表面は活性の高い反応場である可能性が指摘されている¹³⁾。

我々は過去に、Pyを担持させた砂漠土壌粒子にNO₂を曝露させ、黄砂表面上でのニトロピレン (NP) の二次生成について検証を行った。その結果、1-NPおよびジニトロピレン (DNP) の著しい生成が確認された¹⁴⁾。NPAHの中には親PAHと比較して著しく高い変異原性と発がん性を有するものがある¹⁵⁾。よって、ガス相や黄砂表面でPAHがより有害性の高いNPAHなどのPAH誘導体へと化学変化を起こし日本列島に輸送される可能性が疑われるが、そのことを実証・予測するための反応速度定数や生成物分布・収率、反応メカニズムなどの情報は充分に得られているとはいえない。

2. 研究開発目的

本研究は、大気輸送過程におけるPAH誘導体の二次生成反応について室内実験系を用いた実験を行い、ガス相およびガス-粒子相（特に黄砂表面）間における大気内PAH誘導体生成反応過程およびその反応速度を明らかにすることを目的とする。即ち、以下の各個研究目的を達成する。

(1) **ガス相におけるPAH類-ラジカル反応の速度定数の決定**：蒸気圧が低くこれまで実験的に求めることが困難であった、気相におけるPAHs類 (Polycyclic Aromatic Compounds; PAC) とNO₃ラジカルおよびOHラジカルとの反応速度定数を新たに導く。得られた速度定数はサブテーマ4のモデルに供し、ガス相におけるPAHラジカル開始反応によるPAH誘導体二次生成の実態を明らかにする。

(2) **黄砂表面におけるPAH誘導体の生成反応実験**：標準黄砂粒子と反応チャンバーを用い、黄砂粒子表面におけるPAHとNO₂との反応実験を行い、PAH誘導体の二次生成過程を明らかにする。主要な生成機構を決定すると共に、反応の速度定数を導くことにより、化学反応モデルの基礎となるデータを蓄積する。これらの情報はサブテーマ4の化学輸送モデルに供し、大気内反応によるPAH誘導体生成の実態を明らかにすることを目指す。

3. 研究開発方法

(1) **ガス相におけるPAC-ラジカル反応の速度定数の決定**

環境中におけるPACの二次生成を解析するために、無極性溶媒中において一連のPACとNO₃ラジカルとの反応を行い、気相でのPAC-ラジカル反応速度定数を推定した。N₂O₅は、無極性溶媒中において $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ で示される非イオンの解離をする。このとき生成するNO₃を参照物質（ナフタレン；NA）共存下でPACと反応させ、その減衰速度からPACおよび参照物質とNO₃との反応速度定数比（ k_1/k_2 ）を求めた。N₂O₅は、P₂O₅を用いてHNO₃から脱水することで合成した。このN₂O₅を、CCl₄中で12種類のPACおよびNAと反応させ、PAC濃度の経時変化を調べた（PAC初期濃度：0.5～5.0 μmol/L、反応停止剤：CH₃CHO）。PAC濃度の測定には蛍光あるいはUV検出HPLCを用いた。

HPLC分析

<分析装置>

送液ポンプ：PU-980 (JASCO)

試料注入口：SCL-10A VP (Shimadzu)

カラムオーブン：L-7300 (HITACHI)

蛍光検出器：F-1050 (HITACHI)

分離カラム：Inertsil ODS-3、3.0×250 mm、4 μm (GL Science)

<分析条件>

移動相：77%メタノール

流速：0.45 mL/min

カラム温度：40℃

インジェクション量：20 μL

蛍光検出波長：ex) 270 nm em) 420 nm

UV検出波長：254 nm

（２）黄砂表面におけるPAH誘導体の生成反応実験

１）黄砂および参照粒子上におけるPyのニトロ化

黄砂粒子表面におけるPyのニトロ化を検証するために、中国砂漠土壌（Chinese Desert Dust; CDD）粒子上でNO₂およびHNO₃との反応実験を行った。参照粒子として、グラファイト粒子に加え、黄砂の主成分と推定されるシリカや粘土鉱物などの標準粒子を用いた。また代表的な土壌標準粒子として、アリゾナテストダスト（Powder Technology Inc. 製、以下ATD）を用いた。表(3)-1に本実験で用いた粒子のBET比表面積と平均粒径を示す。下記２）の方法でPyを粒子表面に塗布し、暗所にてNO₂或いはHNO₃との反応を行った。NO₂（3 ppmv、空気バランス、流速0.4 L/min）およびHNO₃（2 ppmv、空気バランス、流速0.5 L/min）は標準ガス発生装置（PERMEATER PD-1B-2、ガステック）を用いて発生させ、粒子上のPyへ0～12時間連続的に曝露させた。反応後の粒子から生成物を以下に示す手順で抽出した。まず反応後の粒子をバイアル（容量50 mL）内に入れ、30 mLのジクロロメタンで20分間超音波抽出した。抽出液は0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し窒素ガス気流下1 mLの最終溶液とし、GC/MSによる分析に供した。GC/MSの分析条件は以下に示した。

<分析システム>

GC	GC-2010（島津製作所）
MS	QP-2010 Plus（島津製作所）
インジェクター	AOC-20i（島津製作所）
カラム	Capillary column 30 m × 0.25 mm ZB-5MS（phenomenex）

<分析条件>

カラム温度	90°C
気化室温度	300°C
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	250°C
分離カラム昇温プログラム	
0 – 2 min	90°C
2 – 25 min	90 – 320°C
25 – 33 min	320°C
カラム流量	1.39 mL/min
キャリアーガス圧力	99.9 kPa
注入量	1 µL
キャリアーガス	ヘリウム
イオン化	EI
イオン化エネルギー	70 eV
分析モード	SIM
15 – 20 min	m/z 202/101/88 (Py)、212/106 (Py- d_{10})
20 – 23 min	m/z 201/217/247 (1-NP)、210/256/226 (1-NP- d_9)
23 – 25 min	m/z 292/262/200 (DNPs)
スプリット	スプリットレス

2) 粒子へのPy塗布

粒子200 mgをナスフラスコに量りとり、20 µM Py（ジクロロメタン溶液）10 mLを加えたのち、ふたを閉めよく混和した。溶媒はロータリーエバポレーターを用いて留去し、残った粒子をミクロスパーテルで回収し、反応用試料とした。Py添加量はすべての粒子において初期Py濃度が1 nmol/mg粒子になるように調節した。なお、本研究で用いたCDDは中国敦煌市の市街地から約30 km離れたクムタグ砂漠（Kumtagh Desert）の東端（北緯：40.00°、東経：94.45°）で深さ約10 cmのところから採取したものであり、ふるいにかける38 µm以下の粒子のみを集めて2時間、180°Cで乾熱滅菌処理後、実験に用いた。

3) 粒子表面の酸性度測定

実験に用いた粒子の表面酸性度測定をピリジン吸着－FT-IR法により行った。これはピリジンを

酸性粒子表面にプローブ分子として化学吸着させ、FT-IRによって測定する方法である。ピリジンはブレンステッド酸（B酸）点に吸着するとピリジニウムイオンとなり、ルイス酸（L酸）点に吸着すると配位結合したピリジンとなる。それぞれに特異的な吸収波長を有するため、B酸・L酸の存在を区別して評価できる。本実験では、以下に示す条件のもと、透過法にて測定を実施した。

＜分析装置＞

フーリエ変換赤外分光光度計 Cary670 (Agilent Technologies製)

マルチモードセル（エス・ティ・ジャパン製）

＜分析条件＞

分解能：4 cm⁻¹

積算回数：256回

波数範囲：4000～400 cm⁻¹（検出器：MCT）

窓材：CaF₂（赤外透過下限：1140 cm⁻¹）

4）異なるNO₂濃度および相対湿度（RH）条件下におけるニトロ化反応実験

CDDとATDについて、3-(2)-aの操作を、NO₂ガス濃度を1 ppm、500 ppb、100 ppbに変動させて行った。またATDについて、反応チャンバー内のRHを変化させ、乾燥条件下（RH < 2%）および加湿条件下（RH = 37%）における反応性を比較した。これらを3-(2)-aの方法で処理・分析した。

表(3)-1 本実験で用いた粒子の BET 比表面積と平均粒径

Substrates	BET surface area/m ² g ⁻¹	* Mean diameter/μm
CDD	18.2	21.53
ATD	7.4	12.57
Kaolin	25.9	21.46
Montmorillonite A	27.4	3.31
Montmorillonite B	7.1	0.88
Saponite	105	0.03
Montmorillonite K10	250 [§]	-
Pottasium feldspar	4.0	7.01
Sodium feldspar	0.7	26.75
Feldspar	1.4	22.24
Limestone	2.0	12.74
Dolomite	3.7	15.07
Calcium sulfate	0.6	25.83
Quartz	0.7	11.97
Aluminum oxide	7.8 - 9.2 [§]	0.35 - 0.49 [§]
Iron (III) oxide	5.8	22.94
Titanium (IV) oxide	10.5 [§]	0.33 [§]
Graphite	19.7	13.65

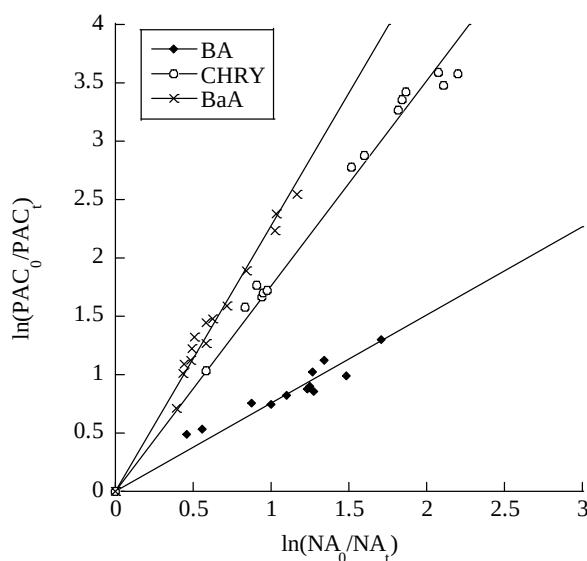
* On a mass basis.

[§] Provided by suppliers.^{||} No data.

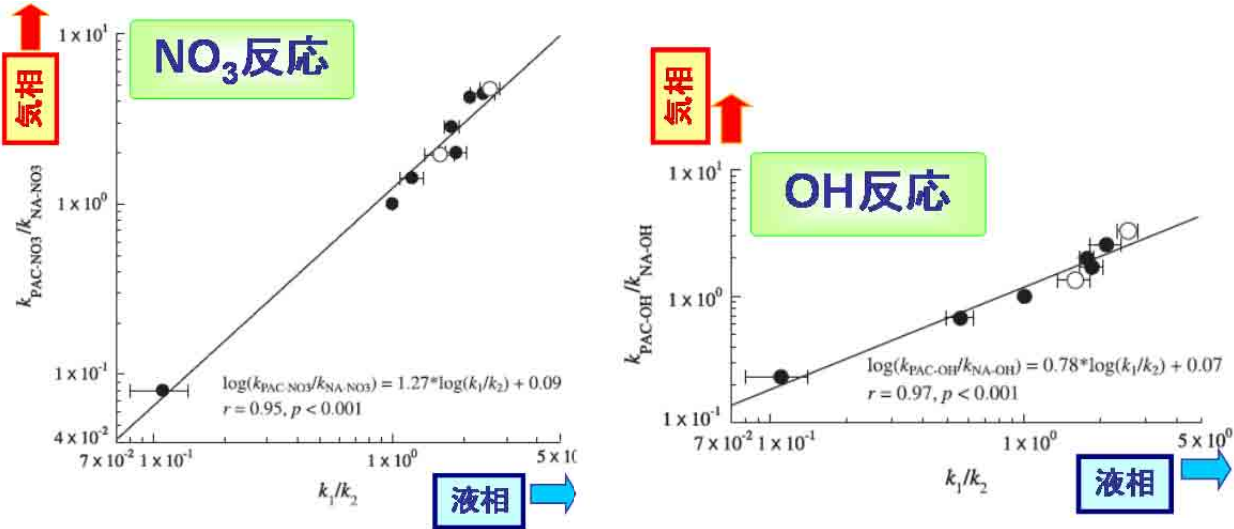
4. 結果及び考察

(1) ガス相におけるPAC-ラジカル反応の速度定数の決定

実験的に求めた CCl_4 液相中での各 PAC と NA の残存濃度の関係を図(3)-1 に示す。また、実験より得られた CCl_4 液相中における各 PAC- NO_3 ラジカル反応速度定数と NA- NO_3 ラジカル反応速度定数の比 (k_1/k_2) を横軸に、気相における PAC-ラジカル反応速度定数と NA-ラジカル反応速度定数の比 ($k_{\text{PAC-NO}_3}/k_{\text{NA-NO}_3}$ および $k_{\text{PAC-OH}}/k_{\text{NA-OH}}$; 文献値) を縦軸にとった散布図を図(3)-2 に示す。この液相と気相の速度定数比間の相関関係を利用して、液相反応実験の結果から気相における未知の PAC-ラジカル反応速度定数を推定した。結果を表(3)-2 に示す。本法により、蒸気圧が低くこれまで実験的に求めることが困難であった気相における 3 種の PAC と NO_3 ラジカルおよび OH ラジカルとの反応速度定数 (それぞれ $k_{\text{PAC-NO}_3}$ 、 $k_{\text{PAC-OH}}$) を導くことができた。これらの反応速度定数から推定される 3 種 PAC の大気中寿命は 27~108 日 (NO_3 反応、ただし NO_2 濃度 = $6.91 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、 NO_3 濃度 = $5 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ とする) および 2.8~6.4 時間 (OH 反応、ただし OH ラジカル濃度 = $1.9 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ とする) となった (表(3)-3)。とりわけ OH ラジカルとの反応は速く、これら PAC から派生する誘導体が大気中ですみやかに二次生成するものと推察される。



図(3)-1 液相における $\ln([\text{PAC}]_0/[\text{PAC}]_t)$ と $\ln([\text{NA}]_0/[\text{NA}]_t)$ の関係



図(3)-2液相および気相におけるPAC-ラジカル反応速度定数/NA-ラジカル反応速度定数比の関係

表(3)-2 本研究で導かれた気相における PAC と OH ラジカル及び NO₃ ラジカルとの反応速度定数

Compound	k_1/k_2	$10^{11}k_{\text{PAC-OH}}^a$	$10^{28}[\text{NO}_2]^{-1}k_{\text{PAC-NO}_3}^b$
Chrysene (CHRY)	1.76 ± 0.08	4.4 ± 0.3	9.2 ± 3.2
Benz[a]anthracene (BaA)	2.27 ± 0.20	5.3 ± 0.5	12.6 ± 4.5
Benzanthrone (BA)	0.75 ± 0.01	2.3 ± 0.1	3.1 ± 1.1

^a Given in unit of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

^b $[\text{NO}_2]$ and $k_{\text{PAC-NO}_3}$ are given in unit of molecules cm^{-3} and $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, respectively.

表(3)-3 PAC の OH ラジカル及び NO₃ ラジカル反応による大気内寿命

	Lifetime Due to Reaction with	
	OH (h) ^a	NO ₃ (day) ^{b, c}
Chrysene (CHRY)	3.3	36
Benz[a]anthracene (BaA)	2.8	27
Benzanthrone (BA)	6.4	108

^a For a 12-h average daytime OH radical concentration of $1.9 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$.

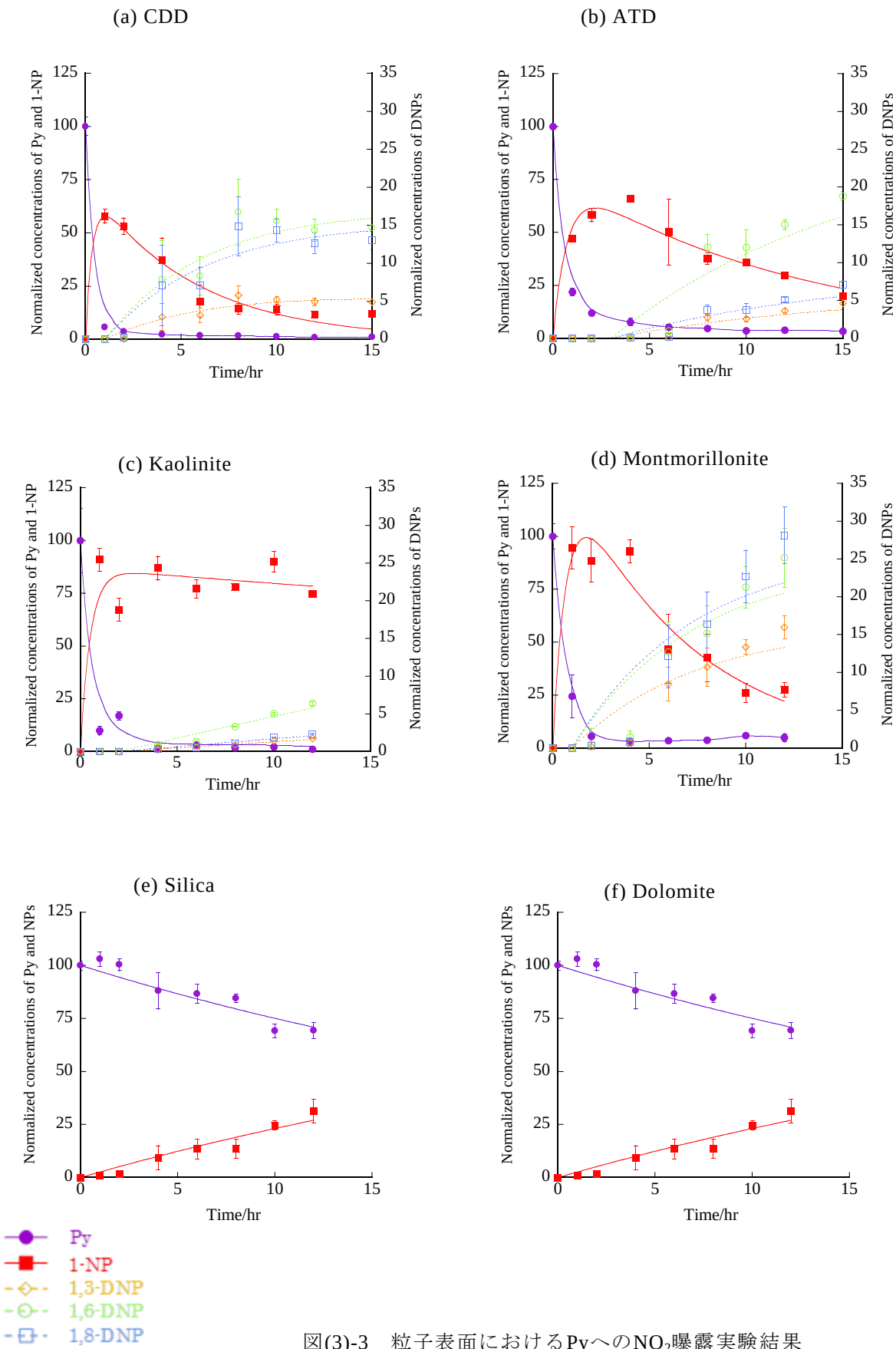
^b For a 12-h average NO₃ radical concentration of $5 \times 10^8 \text{ molecule cm}^{-3}$.

^c For a 24-h average NO₂ concentration of $6.91 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$.

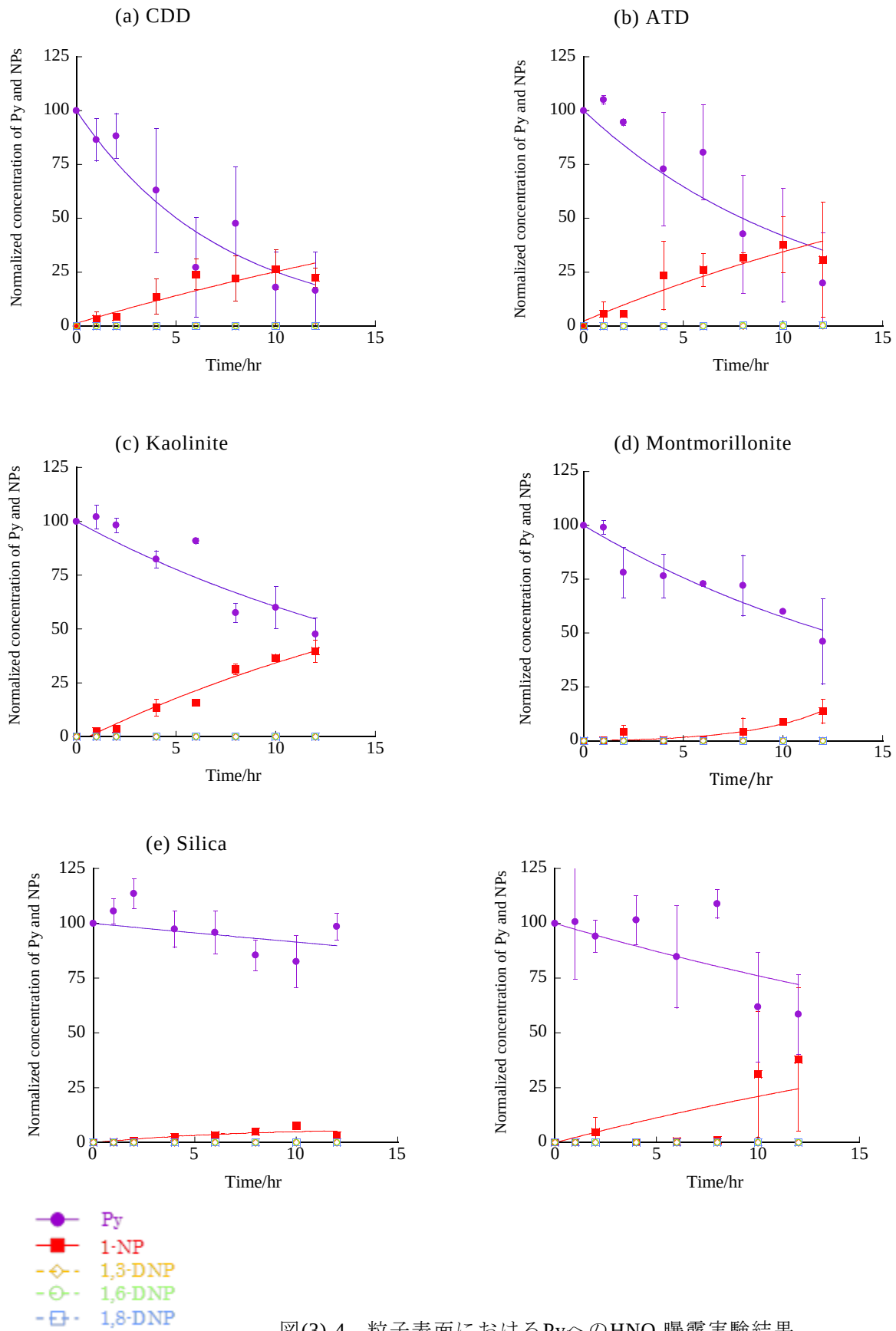
（２）黄砂表面におけるPAH誘導体の生成反応実験

１）黄砂および参照粒子上におけるPyのニトロ化

我々は過去にPyを担持させたCDD粒子および参照粒子にNO₂を曝露し、粒子表面上でのNP（1-NPおよびDNP）の生成速度や生成収率の比較を行った。この実験から、NO₂曝露によりCDD粒子上での1-NP生成が顕著であること、DNPも生成すること、参照粒子の中でも粘土鉱物上で同様のNP生成反応が起こることを確認した¹⁴⁾。NO₂は、二量化したN₂O₄と粒子表面の水との反応を介してHNO₃を生成する¹⁶⁾。したがって粒子表面でのPAHニトロ化が、NO₂によるものか、粒子表面で生成したHNO₃によるものかを明らかにする必要がある。このためPyを担持させた粒子にHNO₃ガスを曝露し、Pyの擬一次の反応速度定数（ k_{py} ）をNO₂曝露時と比較した。すなわち、Pyを担持させたCDD、ATD、および参照粒子（カオリナイト、モンモリロナイト、シリカ、ドロマイト）に対してHNO₃を曝露し、1-NP、1,3-DNP、1,6-DNP、1,8-DNPの生成および、Pyの減衰の経時変化を調べた。以降、各物質の濃度は、Py初期濃度を100%として換算した相対濃度で示した。NO₂曝露実験結果を図(3)-3に、HNO₃曝露実験結果を図(3)-4に示す。NO₂曝露実験時では、CDDで $k_{py} = 8.6 \times 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 、ATDで $k_{py} = 3.6 \times 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ という値が得られたのに対し、HNO₃曝露実験時はCDDで $k_{py} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 、ATDで $k_{py} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ という値となり、いずれの土壌試料でもNO₂曝露時と比べ著しいニトロ化反応の進行は確認されなかった。NO₂曝露時に土壌粒子同様の著しいニトロ化反応の進行が確認された参照粒子（カオリナイトおよびモンモリロナイト）を用いて同様のHNO₃曝露実験を行ったが、いずれの粒子においてもニトロ化反応の進行は確認されるものの反応速度自体はNO₂曝露時と比べ遅かった。同様の傾向は、NO₂曝露実験時に土壌粒子と比べニトロ化反応の進行が緩慢であったシリカ及びドロマイトにおいても確認された。以上の結果から、粒子表面上でNO₂から生成するHNO₃の、PAHニトロ化反応への寄与は小さいことが示唆された。



図(3)-3 粒子表面におけるPyへのNO₂曝露実験結果



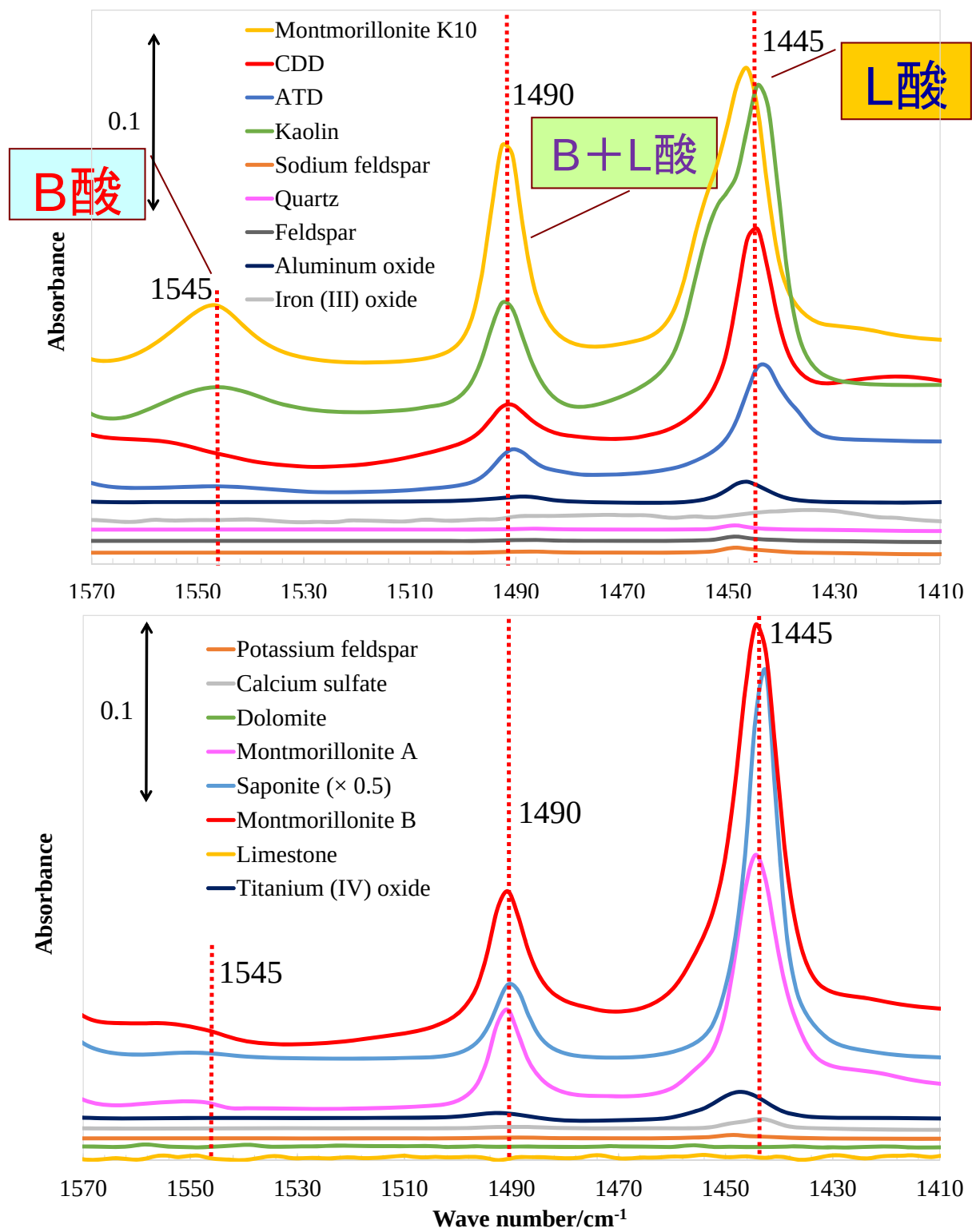
図(3)-4 粒子表面におけるPyへのHNO₃曝露実験結果

2) 粒子上PyへのNO₂曝露によるNP生成と粒子表面酸性度との関連

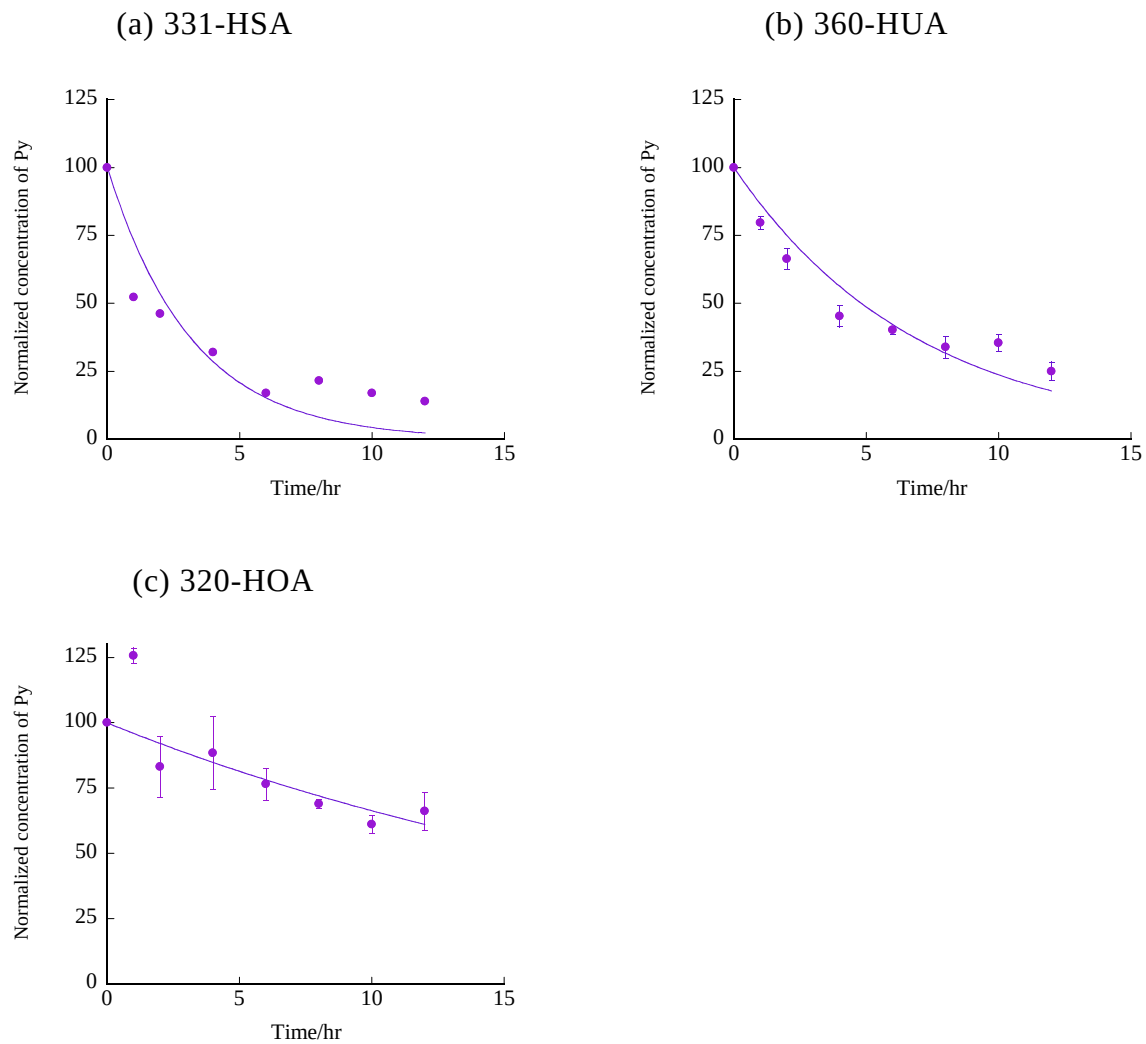
粘土鉱物は、Si-O四面体が二次元的につながっている四面体シートとAl-O、Mg-O等の八面体がつながっている八面体シートから構成され、それらをNa⁺、K⁺などのカチオンがつなぎ合わせた層状構造をとっている¹⁷⁾。結晶端面の水酸基や層間のカチオンは、共存する水分子の分極を引き起こし、プロトンを生じさせるため、粘土鉱物はB酸としてはたらくことが知られている。また一方、結晶末端の電子不足部位はL酸点としてはたらく^{18, 19)}。芳香族化合物のニトロ化は酸性条件下で促進されることが知られている。したがって、粘土鉱物が示す表面酸性が、黄砂上のニトロ化反応を触媒している可能性が示唆される。そこで、実験に用いた粒子の表面酸性を、ピリジン吸着-FT-IR法にて評価した。結果を図(3)-5に示す。反応の進行が速い土壌粒子や粘土鉱物の表面は多くの酸点、とりわけL酸点を有し、一方反応の進行が緩慢な粒子表面には酸点がほとんど存在していないことがわかった。

次に、粒子表面の酸点濃度が既知である粒子を用いてニトロ化反応実験を行い、粒子表面の酸量（酸点濃度）と反応速度との関連を調べた。粒子は粘土鉱物と類似した化学的組成・構造を有する3種の合成ゼオライト（331-HAS、360-HUA、320-HOA）を用いた。4-(2)-aの結果より、粒子表面でのニトロ化反応の進行にはNO₂が積極的に働いている可能性が高いためNO₂を曝露し、粒子表面の酸量とPyニトロ化反応の速さとの関連を調べた。3-(2)に示した方法でゼオライト粒子に担持させたPyに対してNO₂を曝露し、1-NP、1,3-DNP、1,6-DNP、1,8-DNPの生成および、Pyの減衰の経時変化を追跡した。

実験の結果、粒子表面の総酸量と粒子表面上でのPyの減衰速度との間に関連は見られなかった（図(3)-6、表(3)-4）。ゼオライトの表面酸性も、粘土鉱物と同様L酸点とB酸点によりもたらされている²⁰⁾。より詳細に表面酸性度とニトロ化反応進行との関連を検討するため、各酸点を区別しその酸量の比を求めることが可能であるピリジン吸着-IR法を用いて合成ゼオライトの分析を行った文献²¹⁾を参照し、NH₃-TPD（アンモニア昇温脱離）法で求めた表面総酸量を、ピリジン吸着-IR法で求めたL酸、B酸量の割合に従って分配することで粒子表面上におけるL酸量とB酸量を算出した。表(3)-4、図(3)-7にゼオライト331-HSAのL酸量を1とした時の各ゼオライト上のL酸量比とPy減衰の速度定数(k_{py})との関係を示した。その結果、粒子表面のL酸量が多くなるほどPyの減衰速度も増加傾向を示し（図(3)-7）、粒子上でのPAHニトロ化反応促進のメカニズムへの表面L酸の関与が示唆される結果が得られた。粒子表面上におけるL酸点に関与するニトロ化反応メカニズムとして、表面に吸着したPAHの酸化が挙げられる。L酸点は、表面に吸着したPAH等の有機化合物のラジカルカチオン化を引き起こすことが知られている²²⁻²⁴⁾。粘土鉱物表面上のL酸点においてPyラジカルカチオンの生成を経る、図(3)-8のようなPAH反応メカニズムの関与が疑われる。



図(3)-5 ピリジン吸着－FT-IRによる粒子表面酸性質評価結果

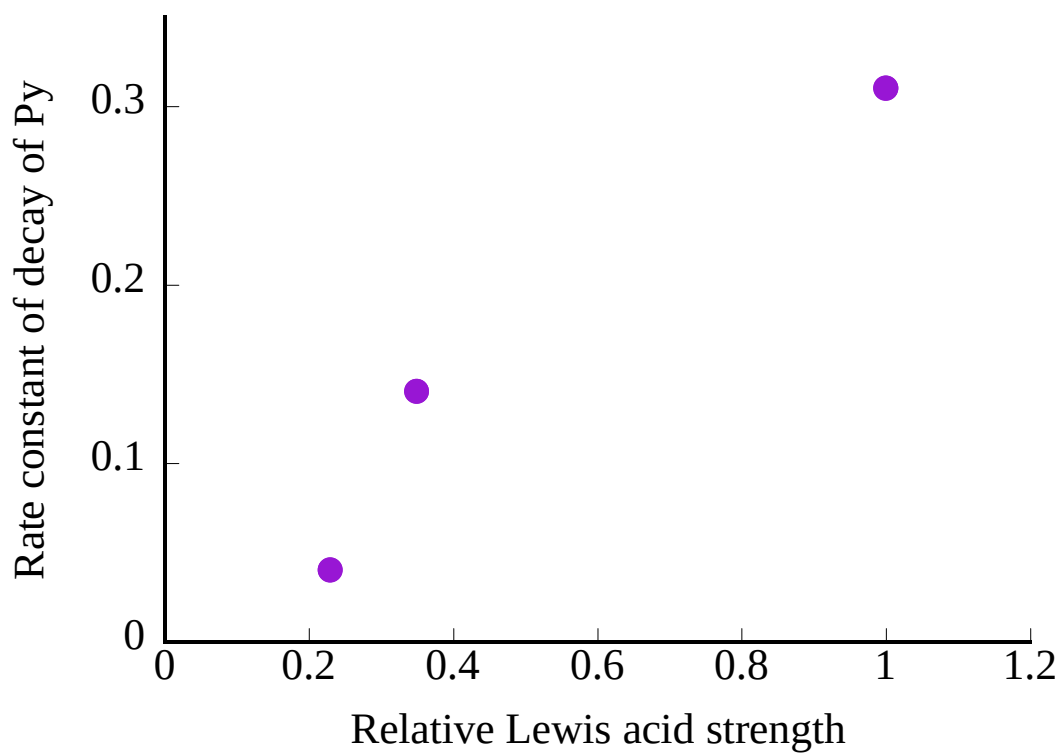


図(3)-6 ゼオライト表面におけるPyへのNO₂曝露実験結果

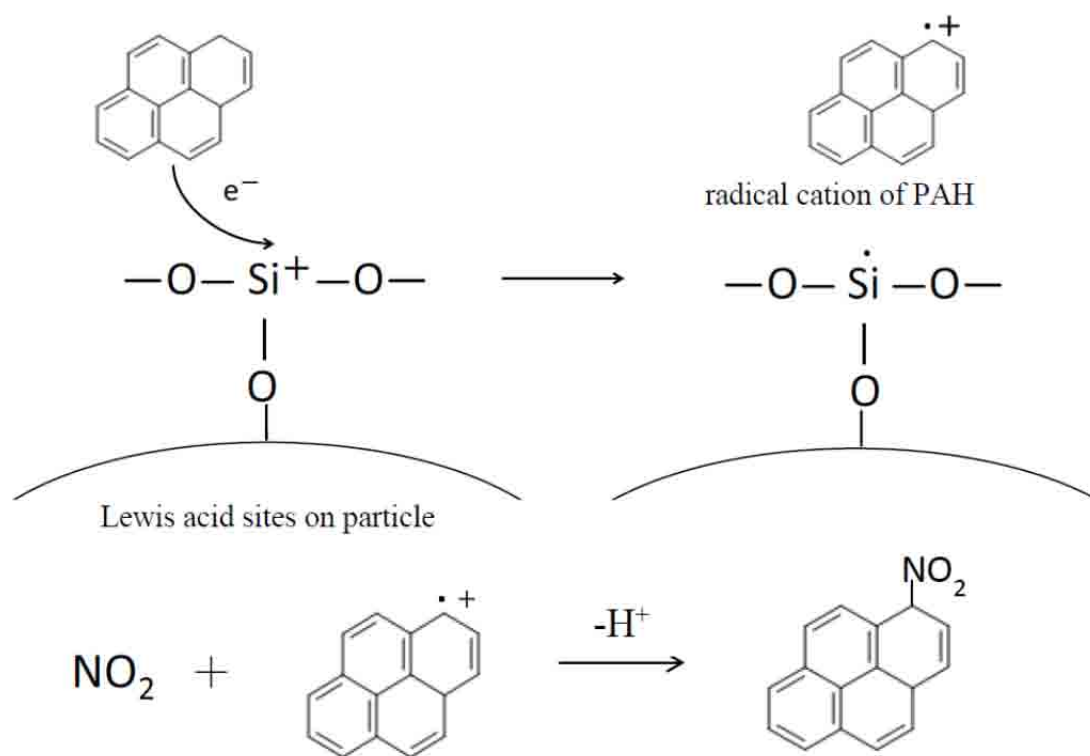
表(3)-4 実験に用いたゼオライトの表面酸性およびゼオライト上 Py-NO₂ 反応の速度定数

Zeolite	k_{py}^a (hr ⁻¹)	*NH ₃ -TPD (μmol/g)	Acid strength distribution (BA : LA)	LA amount (μmol/g)	Relative LA strength
331-HSA	0.31	2.00	100 : 40	0.57	1.00
360-HUA	0.14	0.20	0 : 100	0.20	0.35
320-HOA	0.04	0.80	100 : 19	0.13	0.23

BA, Brønsted acid; LA, Lewis acid. *Fukushima *et al.*,1989.



図(3)-7 ルイス酸強度と Py 反応速度定数 (h^{-1}) との関係



図(3)-8 推定されるルイス酸が関与する粒子表面Pyニトロ化メカニズム

3) 異なる NO₂ 濃度条件下におけるニトロ化反応実験

図(3)-3 に示した通り、NO₂ 濃度 3ppm の条件下における各粒子上での Py から NP の生成を確認したが、実際の大气中 NO₂ 濃度は、本実験系内の濃度よりずっと低い。そこで、実大気レベルの NO₂ 濃度条件下においても、同様に NP が生成される事を確認するため、CDD および ATD 上において、NO₂ 濃度を変動させ、同様の反応実験を行った。

結果を表(3)-5 に示す。いずれの粒子上における反応でも、NO₂ 濃度の減少に伴い k_{py} は低下した。得られた k_{py} の値を NO₂ 濃度に対しプロットすると、図(3)-9 に示すようになる。同様の関係は、粒子表面における PAH と NO₂ 等のガスとの間の反応で認められることが広く知られており、反応速度定数は以下に示す NO₂ 濃度の関数で表すことができる²⁵⁾。

$$k_{obs} = k_{max} K_{NO_2} [NO_2]_g / (1 + K_{NO_2} [NO_2]_g) \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

図(3)-9 におけるプロットを式 (1) にフィッティングさせ得られたフィッティングパラメータ (k_{max} : k_{py} の最大値、 K_{NO_2} : NO₂ 吸着平衡定数) を表(3)-5 に示す。これらの値を用いることで、いずれの NO₂ 濃度に対しても対応する k_{py} を導くことができる。世界の多くの都市域における NO₂ 濃度は数十 ppb 程度である²⁶⁾。そこで、 $[NO_2] = 50$ ppb と仮定すると、CDD 上における Py の見かけの反応速度定数 k_{obs} (= k_{py}) は $6.7 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ と導かれる。これより、CDD 上における Py の寿命は約 4 時間と計算される。大気中における Py の主要な消失過程として、気相 OH ラジカル反応が知られている⁴⁾。この反応による Py の寿命は 3~4 時間と見積もられており、土壌粒子上の反応は OH ラジカル反応に匹敵する速さで進行することがわかった。OH ラジカル開始反応もまた Py のニトロ化をもたらすことが知られているが、その収率は 1%未満と非常に低い。一方、土壌粒子上におけるニトロ化では図(3)-3 に示すように非常に高い収率で NP が得られる。したがって、この反応は PAH ニトロ化のルートとして非常に重要であると考えられる。

1-NPの濃度変化は式 (2) のように表せる。

$$\frac{d[1-NP]}{dt} = k_{py}[Py] \times Y - k_{1-NP}[1-NP] \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

ここで、Yは1-NPの初期収率、 k_{1-NP} は1-NPの擬一次の反応速度定数を示す。また、

$$[Py] = [Py]_0 \exp(-k_{py}t) \quad \cdot \cdot \cdot (3)$$

反応開始時は1-NP濃度ゼロであるから、

$$[1-NP]_0 = 0 \quad \cdot \cdot \cdot (4)$$

式 (3) を式 (2) に代入し、式 (4) の関係を使うと

$$[1-NP] = \frac{[Py]_0 \times Y \times k_{py}}{k_{1-NP} - k_{py}} \{ \exp(-k_{py}t) - \exp(-k_{1-NP}t) \} \quad \cdot \cdot \cdot (5)$$

となり、PyとNO₂との反応によって生成する1-NP濃度の時間変化は式（5）で表される。実測による1-NP濃度の経時変化を式（5）に示す関数にフィッティングさせ、CDDおよびATD上の反応における k_{1-NP} およびYを求めた。得られた結果を表(3)-6に示す。また、1-NPの見かけの反応速度定数 k_{1-NP} は式（1）と同様NO₂濃度の関数で表すことができる。

$$k_{1-NP} = k_{\max} K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}} / (1 + K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}}) \quad \cdot \cdot \cdot (6)$$

得られた k_{1-NP} の値を式（6）にフィッティングさせ（図(3)-10）、 $K_{\text{NO}_2} = (3.18 \pm 0.68) \times 10^{-14} \text{ cm}^3$ 、 $k_{\max} = (7.01 \pm 0.58) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ を得た。

表(3)-5 異なる NO₂ 濃度に対する Py 減衰速度定数 (k_{obs}) と NO₂ 吸着平衡定数 (K_{NO_2}) 及び Py 減衰速度定数の最大値 ($k_{\max}$)

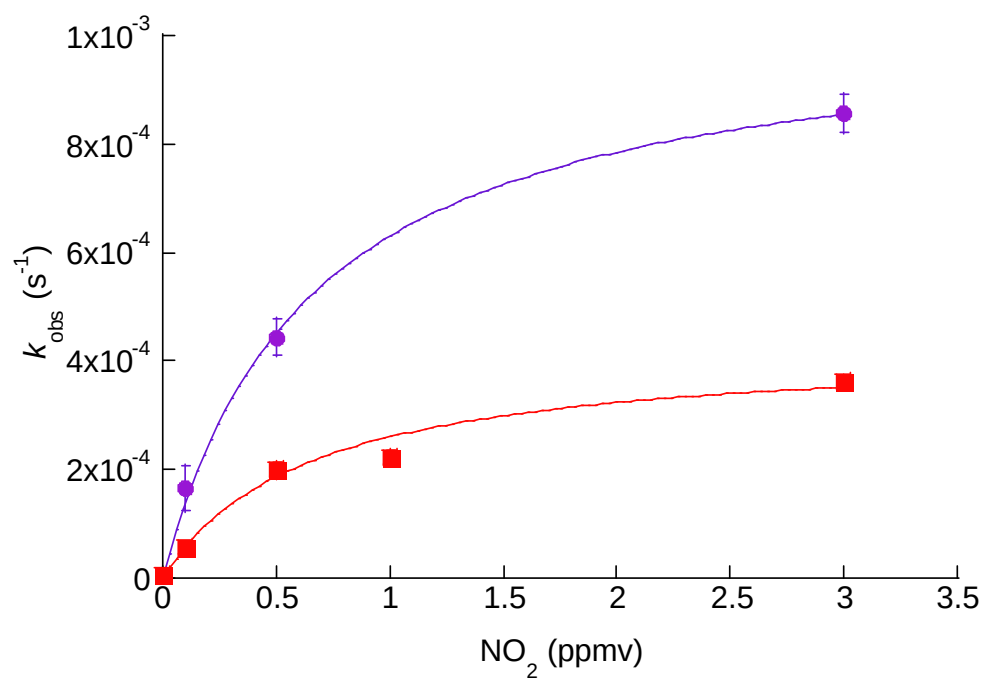
Substrates	$k_{\text{obs}}/10^{-3} \text{ s}^{-1}$			$k_{\max}/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{NO}_2}/10^{-13} \text{ cm}^3$
	$[\text{NO}_2]_{\text{g}} = 0.1$ ppmv	$[\text{NO}_2]_{\text{g}} = 0.5$ ppmv	$[\text{NO}_2]_{\text{g}} = 1$ ppmv		
CDD	0.17 ± 0.04	0.44 ± 0.03	- *	1.0 ± 0.8	0.58 ± 0.11
ATD	0.059 ± 0.002	0.20 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.58 ± 0.03

* No data

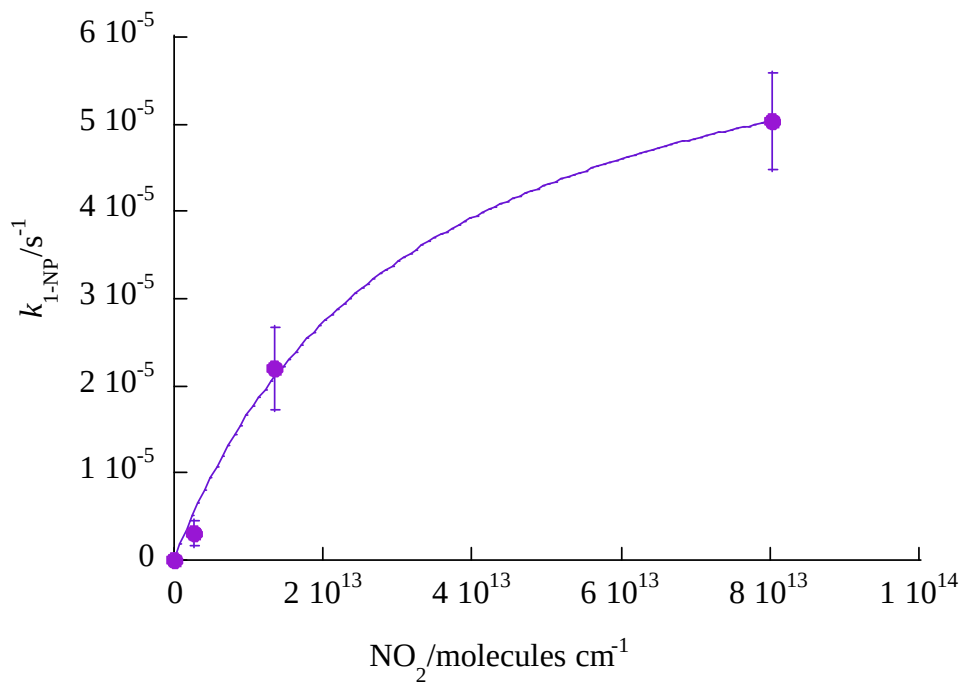
表(3)-6 NO₂ と Py との反応実験で得られた Py 減衰速度定数 (k_{Py})、1-NP 減衰速度定数 (k_{1-NP})、および 1-NP 収率 (Y)

Substrates	k_{Py}^{a}	±	Error	k_{1-NP}^{a}	±	Error	Y ^b	±	Error
Chinese desert dust ^c									
3ppm	3.09	±	0.13	0.15	±	0.01	0.66	±	0.03
500ppb	1.60	±	0.12	0.08	±	0.02	0.58	±	0.02
100ppb	0.60	±	0.15	0.01	±	0.00	0.61	±	0.02
Arizona test dust ^c									
3ppm	1.31	±	0.03	0.08	±	0.00	0.75	±	0.01
500ppb	0.72	±	0.05	0.07	±	0.01	0.79	±	0.03
100ppb	0.21	±	0.01	0.02	±	0.01	0.53	±	0.02

^a Given in unit of hr^{-1} , ^b Yield of 1-NP, ^c Reaction with 0.1 – 3 ppm NO₂



図(3)-9 Py 減衰速度定数 (k_{obs}) と NO_2 濃度の関係



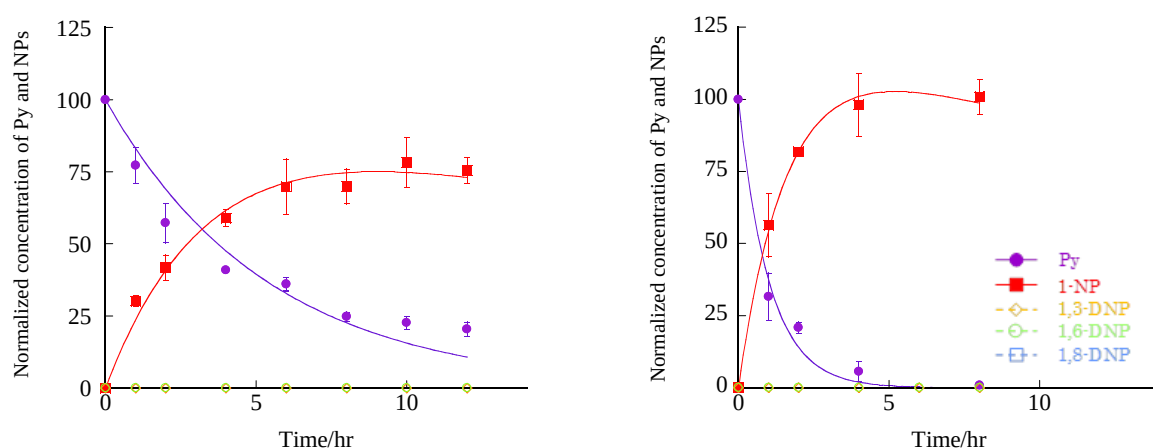
図(3)-10 1-NP 減衰速度定数 ($k_{1\text{-NP}}$) と NO_2 濃度の関係

4) 異なる相対湿度 (RH) 条件下におけるニトロ化反応実験

実大気中において粒子は多様な環境条件に曝される可能性がある。前節までの実験はRH<2%の乾燥条件で行ってきたが、実験系内をRH=37%の状態にし、より実大気環境に近い条件で同様の実験を行った。その結果、RH=37%時はRH<2%時と比較してPyのニトロ化反応の進行が緩慢であった (図(3)-11)。水が系内にて共存する場合の k_{obs} とNO₂濃度との関係は以下の式で表される。

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{max}} K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}} / (1 + K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}} + K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{g}})$$

この式より、大気中の水蒸気濃度が増すにつれてPyの反応速度が低下することがわかる。本実験の結果、ATD上の反応において $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.54 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ という値を得ることができた。



図(3)-11 RH=37%条件下における粒子表面上PyへのNO₂曝露実験結果
(左: ATD、右: カオリナイト)

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PAH類の大気内輸送過程における化学変化や、共存する他の大気汚染物質との相互作用の解明は、現在でも充分になされているとはいえない。とりわけ黄砂粒子表面を反応場とするPAH誘導体の生成反応に関しては、反応メカニズムの理解が不十分であることに加え、その結果もたらされる生成物濃度分布の評価や予測は全くなされていないのが現状である。本研究では、①蒸気圧が低くこれまで実験的に求めることが困難であった、気相におけるPAHs類とNO₃ラジカルおよびOHラジカルとの反応速度定数を新たに導くこと、②黄砂粒子表面におけるPAHの反応実験を行いPAH誘導体の主要な二次生成過程を明らかにすること、③②の反応の速度定数や生成物収率を導くこと、ができた。本研究によって得られた成果は、サブテーマ4の化学輸送モデルに供することで大気内反応によるPAH誘導体生成と東アジア地域における分布の実態を明らかにでき、既往の研究とは異なる新たな知見を提供するものと期待される。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究は、大気汚染の著しい東アジア地域で排出される高濃度の有機化合物が、大気内における反応でより有害な化学物質に変質し、日本および日本海に飛来・沈着することを明らかにしようとするものであり、本仮説が証明されることによって社会に与えるインパクトは大きい。今後、得られた成果の広報・普及に努め、大陸からの有害化学物質飛来に対する国民の危機意識向上に貢献するとともに、環境基準値の設定や関連法令・条例等制定のための指針を示すことで、飛来時の被害を最小限にとどめるための予防策に寄与することが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) T. KAMEDA, E. AZUMI, A. FUKUSHIMA, N. TANG, A. MATSUKI, Y. KAMIYA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA: Sci. Rep., 6, 24427 (2016), Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds
- 2) T. KAMEDA, K. ASANO, H. BANDOW and K. HAYAKAWA: Polycycl. Aromat. Comp., Estimation of rate constants for gas-phase reactions of chrysene, benz[a]anthracene, and benzanthrone with OH and NO₃ radicals via a relative rate method in CCl₄ liquid phase-system (in press)

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) N. TANG, M. SHIMA, T. KAMEDA, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : Russian-Japanese seminar
“Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Pilot study of personal and atmospheric concentrations of ozone in southeastern Hyogo prefecture, Japan.”（アブストラクト提出済み）
- 2) A. FUKUSHIMA, T. KAMEDA, E. AZUMI, M. KOBAYASHI, N. TANG, A. TORIBA, K. HAYAKAWA : Russian-Japanese seminar “Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and radioactive compounds in atmosphere and marine environment at east asia, Vladivostok, Russia, 2013
“Observational inspection of NPAH’s secondary formation in the atmosphere on yellow sand.”（アブストラクト提出済み）
- 3) 小林茉緒：第54回大気環境学会年会（2013）
「黄砂発生時におけるニトロ多環芳香族炭化水素の大気内二次生成」
- 4) Y. CHONDO, H. F., NASSAR, Y. YOSHIDA, Y. LI, T. KAMEDA, A. TORIBA and K. HAYAKAWA : China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, Fukuoka, Japan, 2013
“Determination of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples”（アブストラクト提出済み）
- 5) 早川和一、鳥羽 陽、唐 寧、亀田貴之：第23回環境化学討論会（2014）
「多環芳香族炭化水素類に関する環境動態と生体影響」
- 6) 亀田貴之：大気環境学会近畿支部人体影響部会セミナー（2014）
「黄砂表面における有害化学物質の二次生成」
- 7) 袴田真理子、唐寧、亀田貴之、鳥羽陽、早川和一：日本薬学会第134年会（2014）
「能登半島における過去8年間の多環芳香族炭化水素類及び粒子状物質の大気内変動」
- 8) 早川和一、鳥羽 陽、唐 寧、亀田貴之：第23回日本臨床環境医学会学術集会（2014）
「多環芳香族炭化水素類から見た東アジアのPM2.5」
- 9) 早川和一、鳥羽 陽、唐 寧、亀田貴之、木津良一：第27回バイオメディカル分析科学シンポジウム（BMAS2014）（2014）
「分析科学から見た最近の東アジアの大気環境問題」
- 10) 神谷優太、亀田貴之、松木 篤、大浦 健、東野 達：金沢大学環日本海域環境研究センターシンポジウム（2015）
「黄砂と海塩粒子の相互作用によって生じる有害塩素化多環芳香族に関する研究」
- 11) 亀田貴之：一般公開シンポジウム PM2.5ー汚染は悪化？それとも改善している？ー（2016）
「PM2.5と化学反応」
- 12) 亀田貴之：平成27年度名古屋大学太陽地球環境研究所（現宇宙地球環境研究所）研究集会 有機エアロゾルに関するワークショップ：大気におけるその動態・性状・役割（第2回）（2016）

「黄砂粒子上で二次生成する多環芳香族化合物」

- 13) 神谷優太、岩崎達郎、亀田貴之、松木 篤、大浦 健、東野 達：金沢大学環日本海域環境研究センターシンポジウム（2016）

「黄砂と海塩粒子の相互作用にもとづく有害塩素化多環芳香族二次生成の実験的・観測的検証」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

特に記載すべき事項はない。

８．引用文献

- 1) Kameda, T., Inazu, K., Hisamatsu, Y., Tanaka, N., and Bandow, H., Isomer distribution of nitrotriphenylenes in airborne particles, diesel exhaust particles, and the products of gas-phase radical-initiated nitration of triphenylene, *Atmos. Environ.*, **40**, 7742-7751 (2006).
- 2) Pitts, Jr., J. N., Sweetman, J. A., Zielinska, B., Winer, A. M., and Atkinson, R., Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions, *Atmos. Environ.*, **19**, 1601-1608 (1985).
- 3) Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M. G., and Pozzoli, L., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate, *Ann. Chim. (Rome)*, **94**, 257-268 (2004).
- 4) Atkinson, R. and Arey, J., Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environ. Health Perspect.*, **102**, 117-126 (1994).
- 5) Pitts, Jr., J. N., van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, Jr., W. L., Knudson, G. B., and Hynds, P. M., Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives, *Science*, **202**, 515-519 (1978).
- 6) Jager, J. and Hanus, V., Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide, *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, **24**, 1-12 (1980).
- 7) Tokiwa, H., Nakagawa, R., Morita, K., and Ohnishi, Y., Mutagenicity of nitro derivatives induced by exposure of aromatic compounds to Nitrogen Dioxide, *Mutat. Res.*, **85**, 195-205 (1981).
- 8) Wang, H., Hasegawa, K., and Kagaya, S., Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen

- dioxide under simulated atmospheric conditions, *Chemosphere*, **39**, 1923-1936 (1999).
- 9) Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.-M., Budzinski, H., and Villenave, E., Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism, *Atmos. Environ.*, **18**, 837-843 (2009).
 - 10) Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V. F., Toriba, A., Kizu, R. and Hayakawa, K., Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries, *Atmos. Environ.*, **39**, 5817-5826 (2005).
 - 11) Yang, X.-Y., Okada, Y., Tang, N., Matsunaga, S., Tamura, K., Lin, J.-M., Kameda, T., Toriba, A., and Hayakawa, K., Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan, *Atmos. Environ.*, **41**, 2710-2718 (2007).
 - 12) 気象庁, 大気・海洋環境観測報告 第11号 (2009年観測結果) (2011).
 - 13) Yamada, M., Iwasaka, Y., Matsuki, A., Trochkin, D., Kim, Y. S., Zhang, D., Nagatani, T., Shi, G.-Y., Nagatani, M., Nakata, H., Shen, Z., Chen, B., and Li, G., Feature of dust particles in the free troposphere over Dunhuang in Northwestern China: Electron microscopic experiments on individual particles collected with a balloon-borne impactor, *Water Air Soil Pollut. Focus*, **5**, 231-250 (2005).
 - 14) Kameda, T., Azumi, E., Fukushima, A., Tang, N., Matsuki, A., Kamiya, Y., Toriba, A., Hayakawa, K., Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds, *Sci. Rep.*, **6**, 24427; doi: 10.1038/srep24427 (2016).
 - 15) Lewtas, J., Nishioka, M., Peterson, B., Bioassay-directed fractionation of the organic extract of SRM 1649 urban air particulate matter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **39**, 245-256 (1990).
 - 16) Finlayson-Pitts, B. J., Wingen, L. M., Sumner, A. L., Syomin, D., and Ramazan, K. A., The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 223-242 (2003).
 - 17) 白井 誠之, 粘土の触媒利用, 粘土科学, **44**, 199-203 (2005).
 - 18) 西村 陽一, 粘土鉱物の工業触媒への利用特に石油精製触媒への利用, 粘土科学, **26**, 209-214 (1986).
 - 19) 佐藤 努, 粘土の特性と利用, 粘土科学, **41**, 26-33 (2001).
 - 20) ゼオライトとその利用編集委員会, ゼオライトとその利用, pp.172-173, 技報堂 (1967).
 - 21) 福島 利久, HSZシリーズの性状, 東ソー研究報, **33** (2), 155-166 (1989).
 - 22) Muha, G. M., Electron spin resonance studies of aromatic hydrocarbons adsorbed on silica-alumina. 1. perylene, *J. Phys. Chem.*, **71**, 633-640 (1967).
 - 23) Muha, G. M., Electron spin resonance studies of aromatic hydrocarbons adsorbed on silica-alumina. 2. anthracene, *J. Phys. Chem.*, **71**, 640-649 (1967).
 - 24) Yun, J. H., and Lobo, R. F., Formation and evolution of naphthalene radical cations in thermally treated H-ZSM-5 zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, **155**, 82-89 (2012).
 - 25) Shiraiwa, M., Garland, R. M., Pöschl, U., Kinetic double-layer model of aerosol surface chemistry and gas-particle interactions (K2-SURF): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons exposed to O₃, NO₂, H₂O, OH and NO₃, *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 9571-9586 (2009).

26) World Bank. *2015 World Development Indicators* (World Bank, 2015).

(4) 日本海及び周辺域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋負荷の解析に関する研究

一般財団法人日本環境衛生センター

アジア大気汚染研究センター

佐藤 啓市・猪股 弥生・大泉 毅

平成25～27年度累計予算額：24,301千円（うち平成27年度：8,001千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

日本海域におけるPAHs、POPの汚染状況を把握するために、東アジアにおける有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)及び有機汚染物質を対象に含めた大気化学輸送モデル(RAQM-POP)を開発した。中国における他のPAHsの排出インベントリと東アジアにおけるPAHsの観測値の一致性により、モデル計算の妥当性を確認した。日本・能登におけるBaP濃度の季節変動の要因は、冬季～春季には中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPの寄与が支配的になるためにBaP濃度が高くなり、夏季には中国からの寄与が低くなる反面、日本国内で排出された移動発生源由来のBaPが支配的になるためであることが示された。

また、2005年の東アジアにおけるBaPの乾性沈着量及び湿性沈着量を求めた。東アジア全域のBaP乾性沈着量は湿性沈着量の約3倍で、90%以上は陸地に沈着していることがわかった。乾性沈着量/湿性沈着量の比は、陸地においては乾性が湿性の約3.5倍であったが、海洋では乾性と湿性がほぼ同量であり、海域への有機汚染物質の大気負荷を評価する際に、湿性沈着が重要な役割を果たしていることが示された。韓国、日本においては総沈着量（湿性＋乾性）が排出量を上回っており、長距離輸送されるPAHsが大気負荷量に大きな寄与を占めていることがわかった。日本海域へのBaPの大気沈着量は7.8 ton/年と算出され、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で高い沈着量を示しており、大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。

東アジアの地域別、海域別に分けたBaPの乾性、湿性沈着量の発生源解析の結果から、中国、東シナ海ではローカルな寄与が年間を通して高く、韓国、日本、日本海、北大西洋では、冬季には中国からの寄与が、夏季には東ロシア、韓国、日本からの寄与が高いことが示された。

[キーワード]

大気化学輸送モデル、インベントリ、排出係数、大気沈着、有機汚染物質

1. はじめに

東アジア諸国では近年の著しい経済発展によってエネルギー消費量が増大し¹⁾、それに伴い石炭燃焼が主要な起源とされるPAHsや農業・産業活動で使用するPOPの大気、土壌、河川等を通じた放出量も増加していると推定される。これまで、東アジアの大都市を中心にPAHs、POPの大気観測をベースとした発生源解析研究は数多く行われてきた。一方、PAHs、POPの輸送・蓄積を評価した大気モデル研究は、長距離移動大気汚染物質モニタリング・欧州共同プログラム(EMEP)で開発しているモデル(MSCE-POP)により、PAHsやダイオキシン類の大気沈着量に対する大陸間の

長距離輸送寄与の重要性が示されている²⁾。

このような背景に基づき、本サブテーマでは平成21年度～23年度 環境省環境研究総合推進費（B-0905：日本海域における有機汚染物質の潜在的脅威の把握に関する研究）を受けて、PAH、NPAH（以下併せてPAHs）を対象に冬季における有機汚染物質の日本への越境大気汚染の重要性および日本海域への有機汚染物質の大気沈着量に関する研究成果を得たが、近年の東アジア域における急激な汚染物質排出量の変化に対応した排出インベントリの作成、大気中のPAHsの二次反応等を考慮した大気モデルの精緻化を行うことは、将来予測に重要な汚染レベルの推移を明らかにするために重要である。

また、北東アジアにおける有機汚染物質の大気沈着量の観測は、長期間にわたって観測された事例は無い。本研究課題の主題となっている、日本海及び周辺域の有機汚染物質の発生・輸送と海洋負荷の解析を行うためには、他のサブテーマおよび本サブテーマで得られる観測データとモデル解析との総合的解析によって、日本海及び周辺域を包括する面的な汚染状況を明らかにする必要がある。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、これまで作成した東アジア地域から放出される有機汚染物質の排出源セクター別排出インベントリ(REAS-POP)の更新を行い、北東アジアにおける2006年以降のPAHsの排出インベントリを作成する。また、アジア大気汚染研究センターが開発してきた有機汚染物質を対象に含めた大気化学輸送モデル(RAQM2-POP)を改良し、日本海および周辺海域におけるPAHs及びPOPsの発生源の寄与を解析する。これらの結果から、北東アジアの大気・海洋PAHs、POPs負荷量を求め、将来の負荷量予測を行うことを目的とする。

具体的には、サブテーマ1「日本海域のPAHsの分析と動態解析」、サブテーマ2「大気・海洋環境中のPOPs条約指定物質の起源と動態の把握」およびアジア大気汚染研究センターの研究協力者と連携して、新たなアジア域の総合インベントリ(REAS ver. 2)を基に、北東アジアにおける2000～2008年のPAHsの排出インベントリ(REAS-POP ver. 2)を作成した。また、サブテーマ3「大気・海洋環境中のPAHs類二次生成と毒性化の解明」および気象研究所の研究協力者と連携して、不均一反応のパラメータを改良したPAHsの大気化学輸送モデル(RAQM-POP ver. 2.1)の構築を行った。REAS-POP ver. 2およびRAQM-POPs ver. 2.1を用いて、日本海および周辺域におけるPAHsの大気中濃度及び海洋・陸域への沈着量を計算し、PAHs及びPOPsの発生源の寄与を解析した。

また、2013年11月から1週間毎に能登半島の遠隔地点で、有機汚染物質の大気沈着量観測を実施した。PAHsの沈着量の季節変動、他の汚染物質の沈着量との相関を考察した。更に、この観測結果と大気モデルの結果を比較し、モデル計算結果の妥当性を検証した。

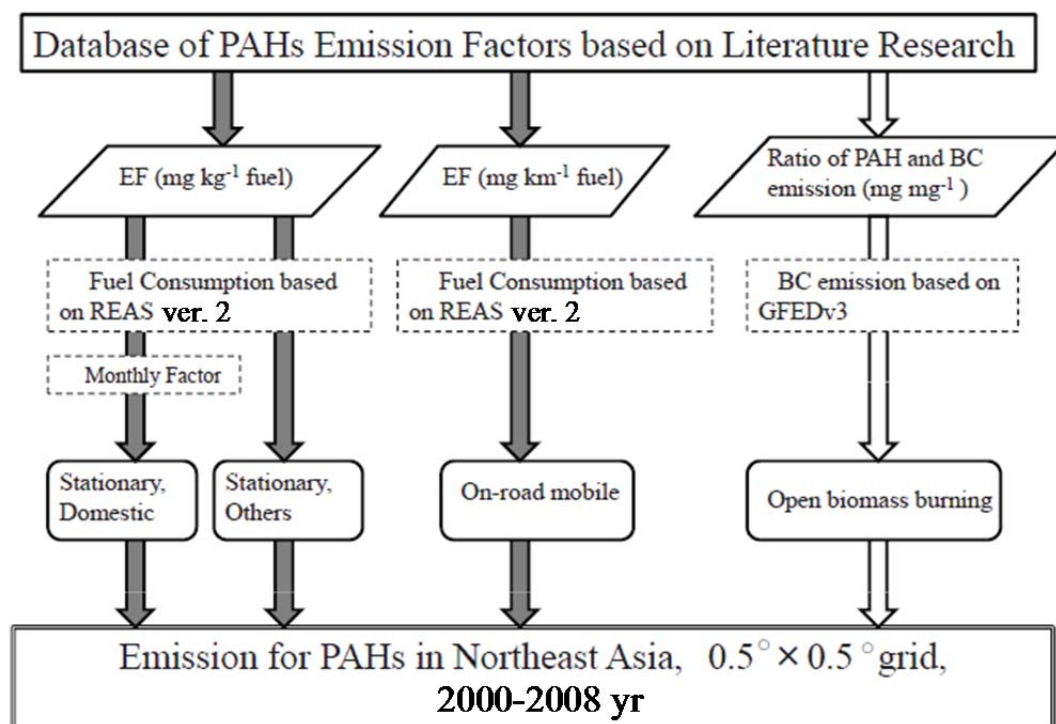
3. 研究開発方法

（1）北東アジアにおけるPAHsの排出インベントリの更新

平成21年度～23年度環境省環境研究総合推進費で実施した研究において、モデル解析を行うための北東アジア地域全体を包括するPAHsの排出インベントリ(REAS-POP)を独自で作成した。本研究では、近年の排出量変化に対応した、PAHsの排出インベントリの更新したデータを作成した。

アジア大気汚染研究センター・黒川らの研究グループによって開発されたアジア地域における

大気汚染物質排出インベントリの更新データ(Regional Emission Inventory in Asia、REAS Version 2)¹⁾による排出セクター燃料消費量データを基に、東アジア地域を対象に含む緯度経度0.5度グリッド毎のPAHsの排出インベントリ(REAS-POP Version 2)を作成した。図(4)-1にPAHsの排出インベントリの作成手順を模式的に示す。



図(4)-1 PAHsの排出インベントリ (REAS-POP ver. 2)

REAS ver.2では燃料消費量を5種の固定発生源セクター（家庭、工業、その他の物質変換、発電所、その他の輸送手段）、7種の移動発生源セクター（低負荷ガソリン車、高負荷ガソリン車、低負荷ディーゼル車、高負荷ディーゼル車、ガソリンバス、ディーゼルバス、二輪車）及び7種の燃料セクター（石炭、ガス、軽油、ディーゼル燃料、重油、植物燃料、その他燃料）毎に分類している。

各PAHの排出量は排出源・燃料セクターごとに次式で算定し、16種類のPAHs及び1種類のNPAHsを対象物質とした。

PAH排出量 = 排出係数（単位燃料消費量または単位走行距離当たりの排出量、文献値を利用）
×活動量（燃料使用量、自動車の走行距離、製品の製造量、REAS ver. 2データを利用）

排出係数は欧米及びアジアにおける文献値（例えば文献4）を用いた。排出係数は地域や燃焼条件により大きく異なり、いくつかの排出源では文献が非常に限られているものもあった。文献値が複数あるものについて、最大値、最小値、中央値を用いてPAHsの大気中濃度を試行計算した所、中央値が観測値と良く一致していたので、本研究では北東アジアの中央値を用い、北東アジアのデータが無い排出係数については、他の地域の値を用いた。バイオマス燃焼由来のPAHsの排出量については、排出係数のデータがないことからブラックカーボンの排出インベントリから推定し、他の排出係数の文献値が皆無のものについては、排出量を0とみなした。REAS-POP ver. 2の作成に

あたっては、単位エネルギー使用量あたりのPAHs排出係数を再収集した。

東アジア諸国における経済状況、大気浄化技術の違いにより、排出係数が国毎で大きく異なる可能性が考えられる。REAS-POP ver. 2では、国別に排出係数を文献から詳細に設定した。モンゴル、北朝鮮に関しては排出係数の情報が得られなかったため、中国と同じ排出係数を設定した。

（２）有機汚染物質の大気化学輸送モデルの精緻化

本研究により開発したRAQM-POPモデルは3次元オイラー型化学輸送モデルであるRegional Air Quality Model (RAQM)⁸⁾に有機汚染物質の大気プロセスを導入したものである。RAQM-POPはSO₂、NO_x、CO、VOCs、NH₃に加えて有機汚染物質の排出、輸送、反応、沈着過程を計算しており、大気中の化学反応過程には、気相光化学反応過程、ガス-エアロゾル熱力学平衡過程、液相化学反応過程が組み込まれている。

対象とする物質は、hexachlorocyclohexane (HCHs)、16種のPAHs及び1種のNPAHsである。本研究ではモデル結果の検証に用いる連続観測データが存在する9種のPAHs（Flu、Pyr、BaA、Chr、BaP、BbF、BkF、BghiP、IcdP）を中心に解析を行っている、PAHs、NPAHsの発生、輸送、OHラジカルによる消失過程、気固吸着平衡の理論による大気エアロゾルへのPAHの吸着、乾性および湿性沈着過程が考慮されている。これらの先行研究により開発したRAQM-POPモデルに基づき、本研究ではサブテーマ3から提供された黄砂表面で起こるPAHニトロ化反応の速度定数データを用いて、大気中のNPAHs生成過程についても考慮したバージョンであるRAQM-POP ver. 2.1を開発した。

また、モデル開発の過程で、RAQMモデルからエアロゾルの粒径、化学組成、混合状態、煤形状を考慮したエアロゾルモデル(EMTACS)の組み込み、大気エアロゾルへのPAHの吸着過程、乾性及び湿性沈着過程の再考を行い、乾性及び湿性沈着量が精密に計算できるように前のバージョンから更なる改良を行った。改良したRAQM-POP ver. 2は粒子の形態別にガス状物質の吸着、水相へ溶解される過程を考慮しており、粒子態PAHs が主に存在する疎水性煤粒子が、輸送中に無機ガス状物質の凝縮を受け水溶性化して雲核を形成し、降水として除去されるまでの過程を再現している。

気象場の計算には、Weather Research and Forecast Model(WRFモデル)のVer3.0を、境界条件には、National Center for Environmental Prediction (NCEP)の緯度経度1度間隔の全球解析値(NCEP FNL ds083.2)を使用し、3次元風向、風速、気温、湿度、雲水混合比、降水速度、短波放射量などの1時間値を使用して、化学輸送計算を行った。モデル領域は北東アジアをカバーしており、水平格子間隔は60 kmで90×60グリッド、鉛直方向にはWRFは地表面から100 hPa表面までの27層、RAQMは10 kmまでの12層に分けて計算した。

（３）PAHs、イオン成分、炭素状成分の大気沈着量の観測

金沢大学輪島ステーション（北緯37度21分、東経136度47分）に湿性沈着成分と乾性沈着成分が捕集できるバルクサンプラーを設置し、2013年11月22日から1週間毎に有機汚染物質の大気沈着量観測を行った。なお、バルクサンプラーは壁面での炭素成分のロスを防ぐために、ステンレス製の漏斗、ボトルを使用し、採取口の直径を30cmに広げた。採集した試料は、アジア大気汚染研究センターおよび金沢大学で、PAHs、イオン成分、炭素状成分の分析を行った。

バルクサンプラーの分析結果、サブテーマ1から輪島で連続観測が行われている浮遊粒子状物質

中PAHs濃度、および近傍の測定局で測定されている気象要素から、PAHs、イオン成分、炭素状成分の大気沈着量を以下の式により評価をした。

全沈着量（湿性沈着成分＋乾性沈着成分）＝（降下物濃度）×（降下量）

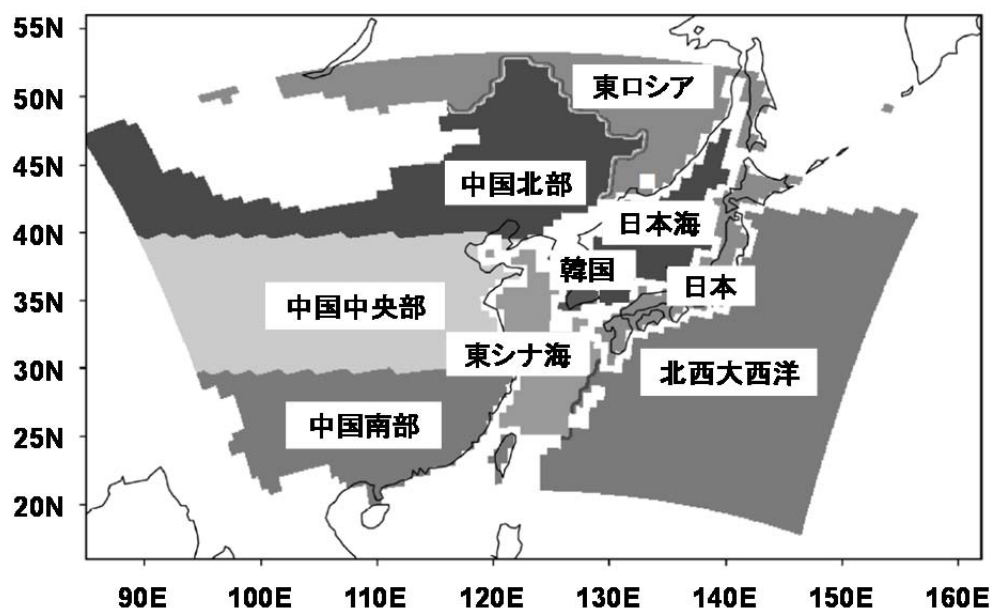
乾性沈着量＝（大気中濃度）×（気象要素を考慮した乾性沈着速度）⁹⁾

湿性沈着量＝全沈着量－乾性沈着量

これらの観測結果はモデルによるPAHsの大気沈着量の計算結果の検証に用いた。

（４）PAHの大気中濃度及び大気沈着量計算と発生源寄与解析方法

REAS-POP及びRAQM2-POPの妥当性を確認後、2005年の東アジア地域におけるPAHの大気中濃度及び大気沈着量計算を行った。空間、時間解像度はそれぞれ0.5度グリッド、1時間である。月毎に濃度及び沈着量の平均値を求め、季節変動を考察した。これらの結果に基づき、大気中濃度及び大気沈着量の地域平均に対する発生源寄与解析も行った。発生源及び受容地区分を図(4)-2に示す、中国北部、中国中央部、中国南部、東ロシア、韓国、日本の6地域に分け、それぞれの地域からの排出量を20%削減した時としない時の大気中濃度及び大気沈着量の差量の5倍値で各地域からの発生源寄与を評価した。



図(4)-2 RAQM2-POPによる解析領域と発生源／受容地区分

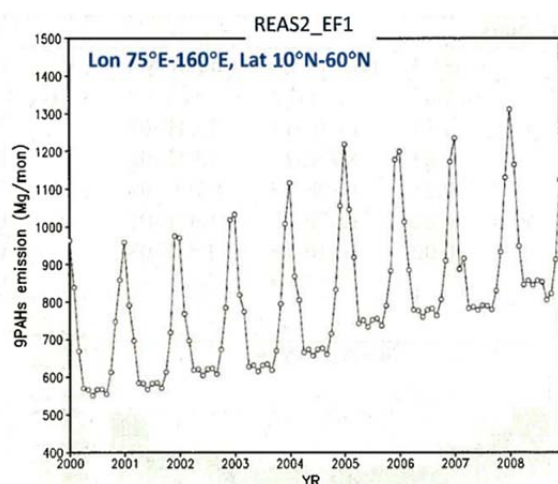
（５）POPsの大気モデル解析

POPsの大気モデル解析については、中国のハルビン工科大の研究グループが作成した北東アジアにおけるPOPsの排出インベントリーデータを提供してもらい大気モデル計算に利用した。また、RAQM-POPs ver. 2.1にPOPsを対象物質として、欧州モニタリング評価プログラム(EMEP)が開発した、multicompartment POP transport model(MSCE-POP)を組み入れるモデルの改良作業を行った。

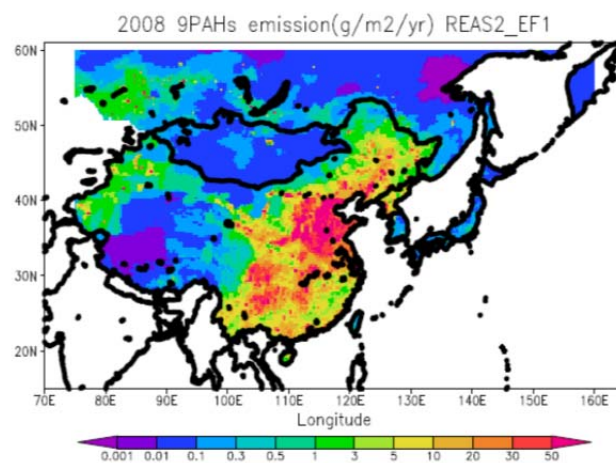
4. 結果及び考察

(1) 北東アジアにおける2000～2008年PAHsの排出インベントリ

これまでの研究で2005年までのPAHs排出インベントリを作成したが、近年の著しいエネルギー使用構造の変化を大気モデルで再現するため、PAHs排出インベントリを更新した。図(4)-3に東アジアにおける9種PAHs (Flu、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IcdP、BghiP) 月間排出量の時系列変化を示す。9種のPAHsの年間排出量は2000～2008年の期間に40%増加していた。季節変動については、冬季に大きく、夏季に小さい季節変化が見られ、冬季に一般家庭で使用される暖房による排出が季節変動の要因だと考えられる。冬季(12月)の月間排出量は夏季と(7月)と比べて1.3～1.5倍であった。図(4)-4に東アジアにおける9種PAH年間排出量の分布を示す。中国の華北平原で大きな排出量の分布が見られ、一般家庭で使用される暖房等による排出が主要因だと考えられる。国別に見ると、中国からの年間排出量は9.89 Gg/yrと北東アジア全体の95%以上を占めていた。その他、ロシア、北朝鮮は東アジア全体の1～2%を占め、日本は約0.1%であった。また、中国・北京大学の研究グループが算出した中国における9種PAHsの排出インベントリは、2003年では7.3 Gg/yr、2007年では16.9 Gg/yrであり、本研究で算出した2005年の排出量はその中間であった。PAH排出量の経年変化を考慮すると、本研究の算出結果は妥当であると考えられる。



図(4)-3 東アジアにおける9種PAHs
月間排出量の時系列変化



図(4)-4 2008年9種PAH年間排出量の分布

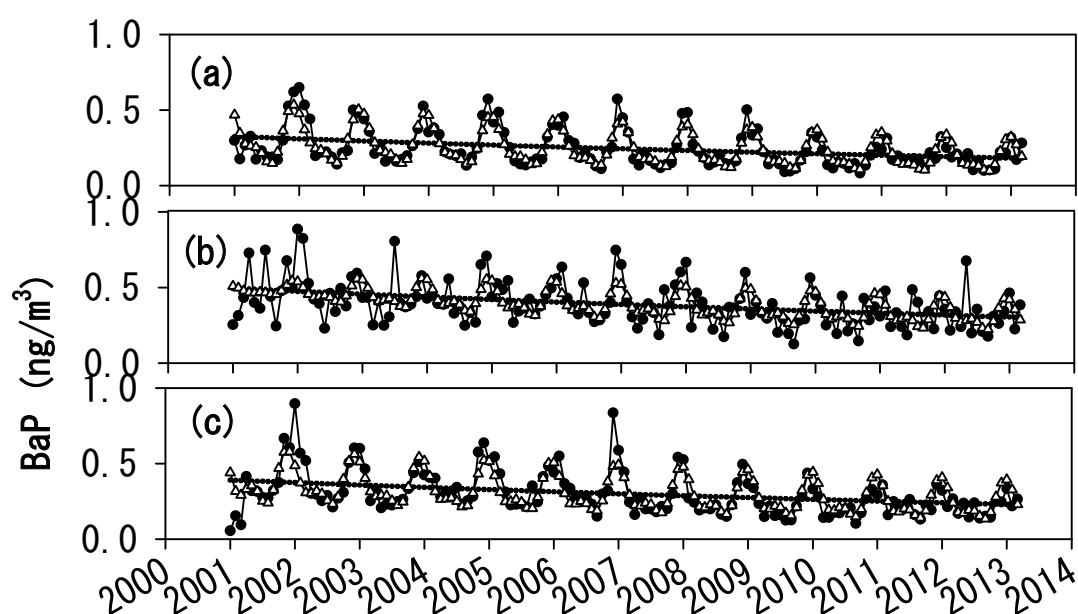
(2) 有機汚染物質の大気化学輸送モデルの再現性

モデル再現性の検討に先立って、全国的なPAHs濃度の長期変動を把握することを目的として、環境省が有害取組物質として、日本全国においてモニタリングしているBaPデータをもとに、BaP濃度の経年変動及び地域特性のトレンド解析を行った。図(4)-5に、一般環境、固定発生源、沿道に分類した測定地点の全国平均BaP濃度の時間変動を示す。BaP濃度は固定発生源周辺で高く、次いで沿道、一般環境の順に低くなっていた。どの分類についても、BaP濃度は秋～冬季にかけて高く、夏季に低くなる季節変動をしつつ、減少する傾向が認められた。2002年～2012年の期間における年平均減少率は、一般環境6.0%/年、固定発生源周辺4.6%/年、沿道6.6%/年であった。

図(4)-6に示すように、サブテーマ1で行った能登における長期観測で得られたBaP濃度について

も、同様にトレンド解析を行った。2005年～2012年までの能登におけるBaP濃度の年平均減少率は2.9%/年、同時期の一般環境測定地点における全国平均BaP濃度の年平均減少率は6.8%/年であった。これは、国内の一般環境におけるBaP濃度年平均減少率は能登と比較して2.3倍速かった。

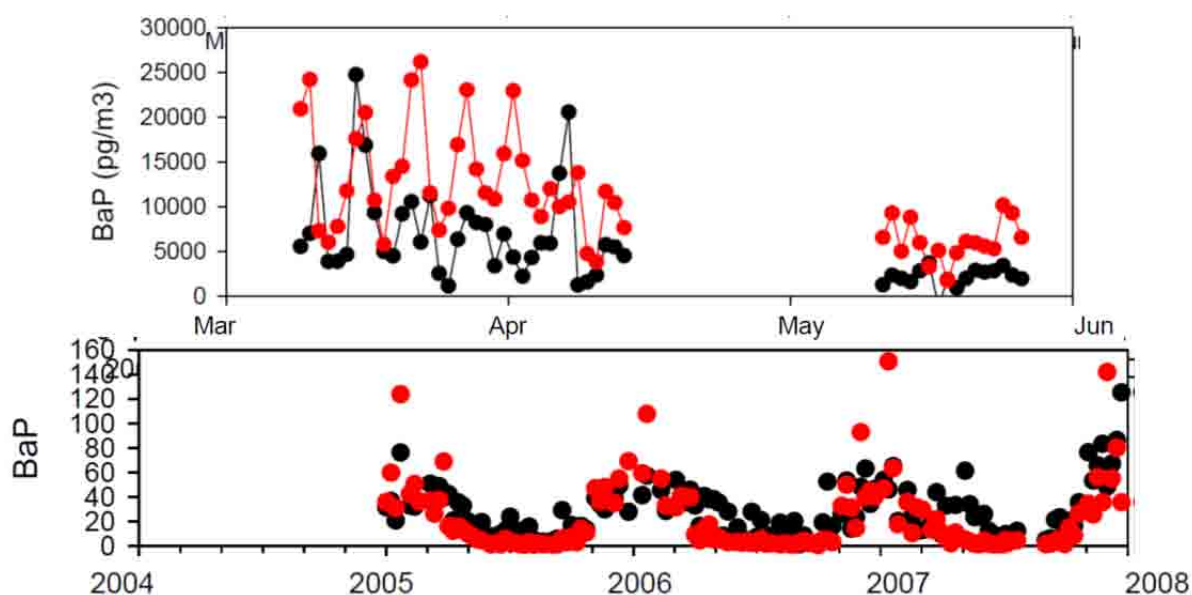
BaPは、大気中では主に微小粒子として存在するため、越境輸送中に大気沈着・不均一反応などの物理・化学的過程を経て、日本に到達する。以前の研究で、3次元領域化学輸送モデルを用いて発生源寄与解析をした結果、能登におけるBaPの90%以上は、偏西風の卓越する秋から春季には中国中部（北緯30－40度）および北部（北緯40度以北）に由来することが示されている(Inomata et al., 2013a)。能登は、日本国内発生源からの寄与が少なく、アジア大陸からの越境輸送の影響を強く受けていると考えられているにも関わらず、日本国内の一般環境地点におけるBaP減少率が遠隔地である能登の減少率と比較して大きいことは、日本国内における排出量削減対策の効果がアジア大陸諸国の排出量削減よりも大きいことを反映しているものと考えられる。



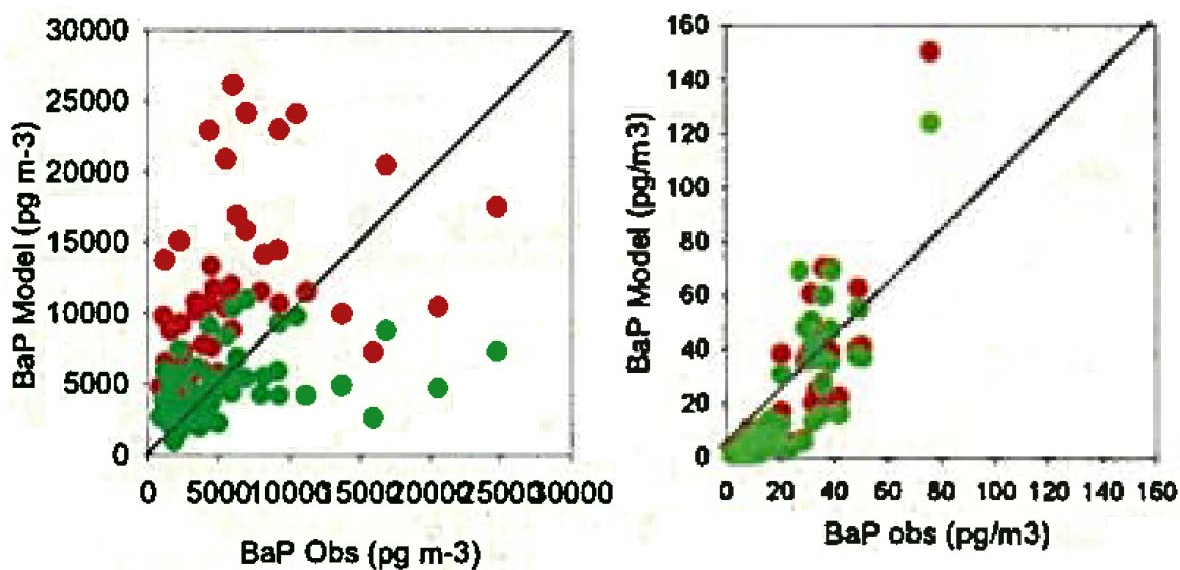
図(4)-5 一般環境(a)、固定発生源(b)、沿道(c)に分類した測定地点の全国平均BaP濃度の時間変動

図(4)-6にサブテーマ1により取得された能登半島における観測値（黒）BaP濃度のモデル値（赤）との比較を示す。能登半島では季節風により冬高夏低の季節変動が見られるが、同様の季節変動の挙動が大気モデルでも再現でき、濃度レベルも観測値と同程度であった。これらの結果から最新のPAHs濃度の再現する大気モデルRAQM-POPs ver. 2.1を確立することができた。

図(4)-7にサブテーマ1により取得された北京及び能登半島におけるBaP濃度のモデル値と2005年観測値の相関プロットを示す。REAS-POP ver. 1を用いたときには、北京におけるモデル値が過大評価するデータが多く見られたが、REAS-POP ver. 2を用いたときには、北京ではモデル値と観測値がより一致する結果が得られた。これは、発生源域でのインベントリがより良く再現できていることを示している。また、能登半島においては、両者のインベントリを用いたときの結果はほぼ同じであり、モデル値と観測値との相関は良好であった。



図(4)-6 北京（上）、能登（下）におけるBaP濃度のモデル値（赤）と観測値（黒）の比較

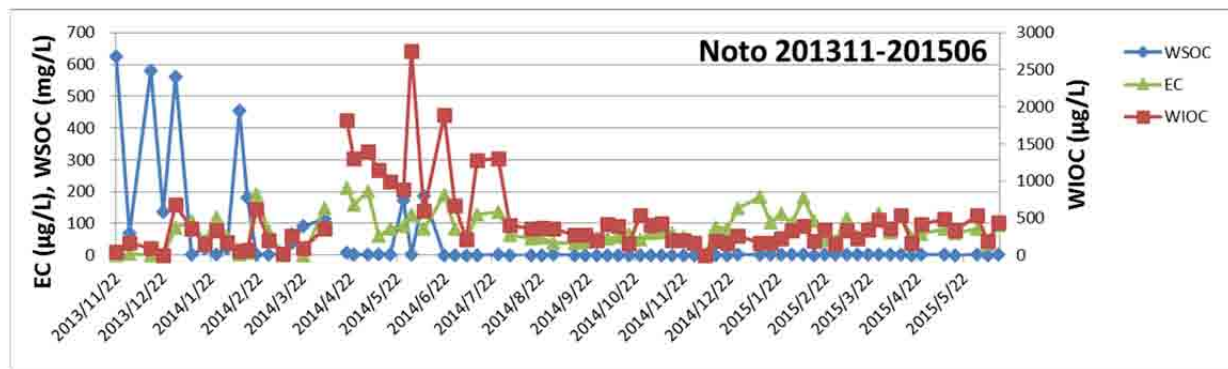


図(4)-7 北京(左)及び能登半島(右)におけるBaP濃度のモデル値と2005年観測値の相関プロット
赤はREAS-POP ver. 1、緑はREAS-POP ver. 2を用いたときの結果を示す。

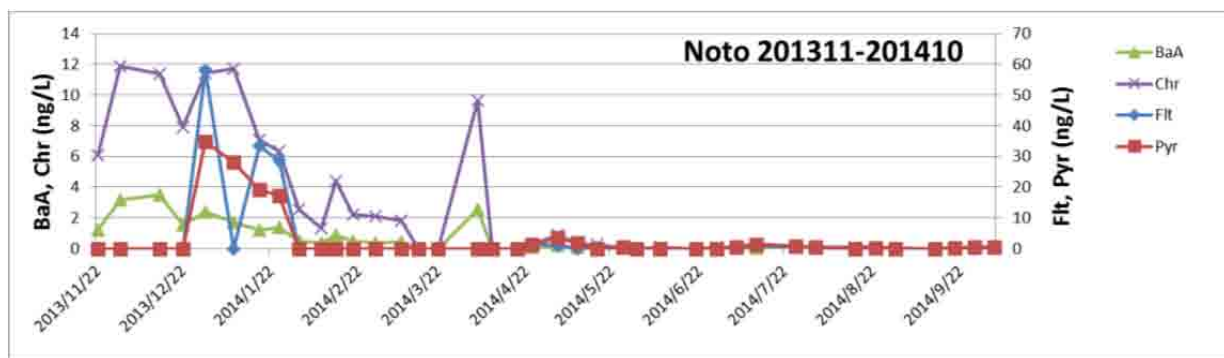
(3) PAHs、炭素状成分の大気沈着量

図(4)-8に能登における降水中元素状炭素、可溶性有機炭素及び不溶性有機炭素濃度の時間変動を示す。元素状炭素及び不溶性有機炭素濃度は春季～夏季に極大となる季節変動が見られた。この原因として、アジア大陸からの長距離輸送に加えて、同時期では降水量も極大になることが挙げられる。図(4)-9、図(4)-10に降水中4～6環PAHs濃度の時間変動を示す。冬季に4環、5環のPAHs

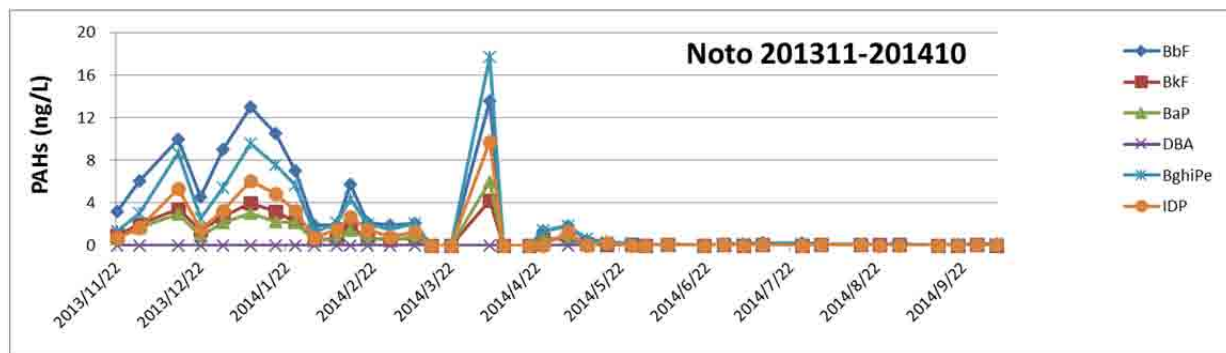
濃度の極大が見られた。粒子中PAHs濃度も同様の季節変動を示したことから、降水中PAHs濃度の極大はアジア大陸からの長距離輸送に支配されることが考えられる。



図(4)-8 能登における降水中元素炭素(EC)、可溶性有機炭素(WSOC)及び不溶性有機炭素濃度(WIOC)の時間変動

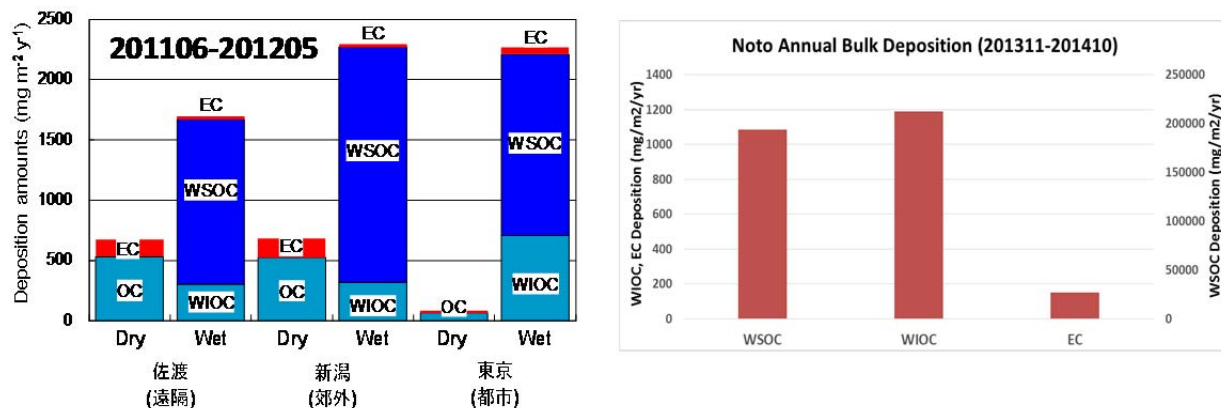


図(4)-9 能登における降水中4環PAHsの時間変動

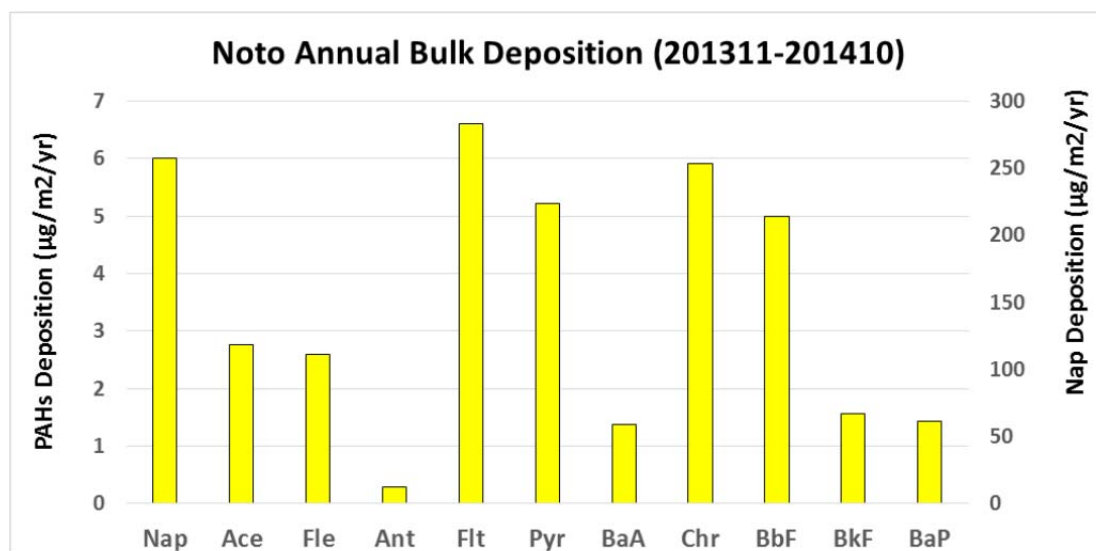


図(4)-10 能登における降水中5環及び6環PAHsの時間変動

また、能登における、元素状炭素、可溶性有機炭素、硫酸塩の大気沈着量は、同じ日本側で観測している佐渡、新潟と同レベルであることがわかった（図(4)-11）。



図(4)-11 能登における降水中5環及び6環PAHsの時間変動

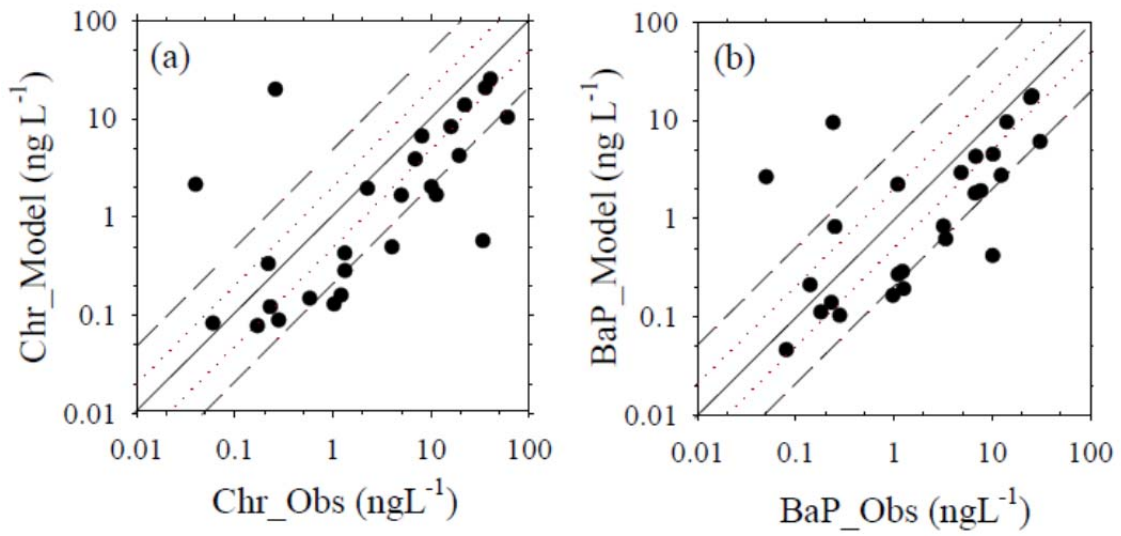


図(4)-12 能登におけるPAHsの年間大気沈着量

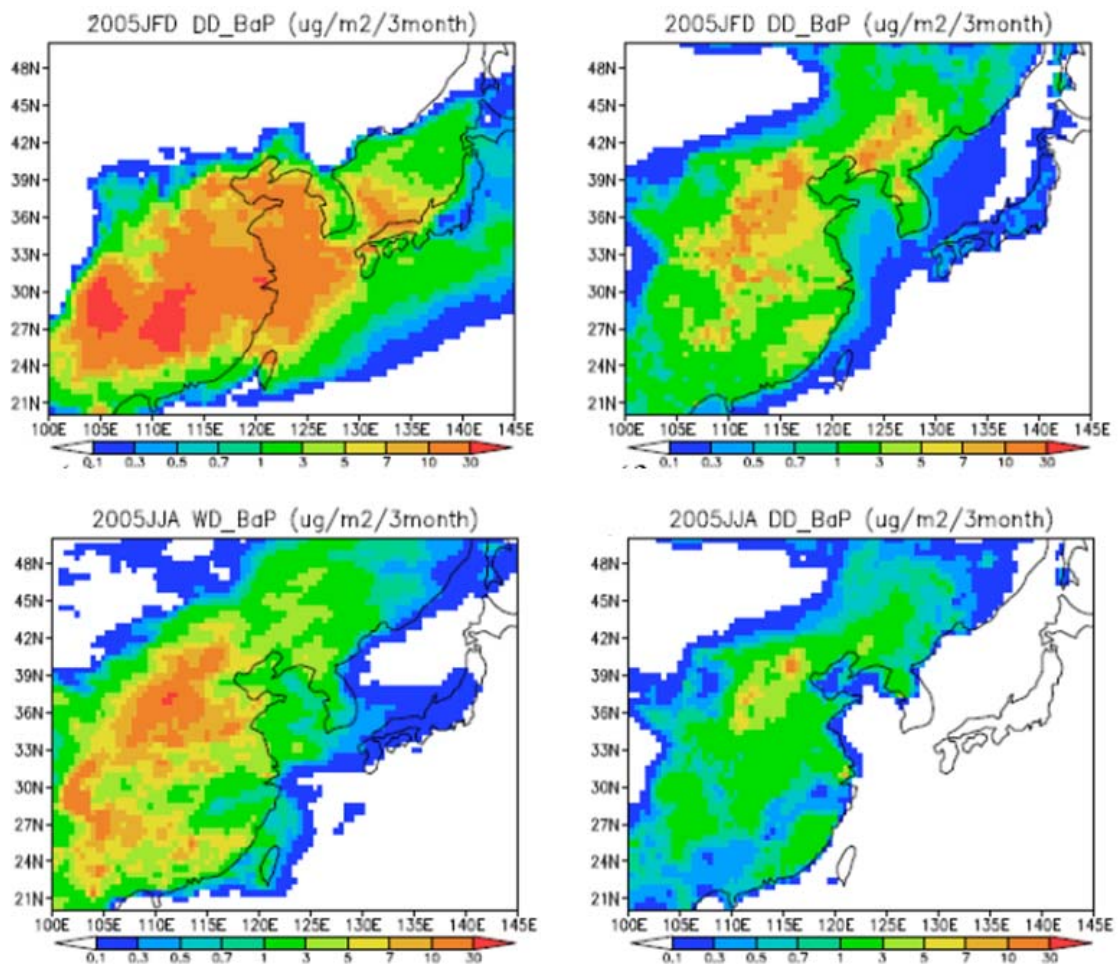
図(4)-12に能登における測定された11種のPAHsの年間大気沈着量を示す。2環PAHであるNapの沈着量が257(µg/m²/年)と他のPAHsに比べて100倍程度高かった。また、2～5環PAHの沈着量は、0.28～6.61(µg/m²/年)の範囲であり、大気中の粒子状物質濃度の高い、Flt、Pyr、Chr、BbFの大気沈着量が高かった。これらの大気沈着量の結果は事項で示す、大気モデリングによる沈着量の比較検証に用いた。

(4) 大気モデルによるPAHの大気沈着量推計と発生源寄与解析

前項で観測された能登における降水中PAHs濃度と大気モデルによる降水中PAHs濃度の比較結果を図(4)-13に示す。4環PAHsの代表物質であるChrと5環PAHsの代表物質であるBaPの相関係数は、0.55、0.64と良好な相関が見られた。また、70%以上のデータについて、観測値とモデル値で5倍以内に一致しており、PAHsの大気沈着過程を精度良く再現できていることが示された。



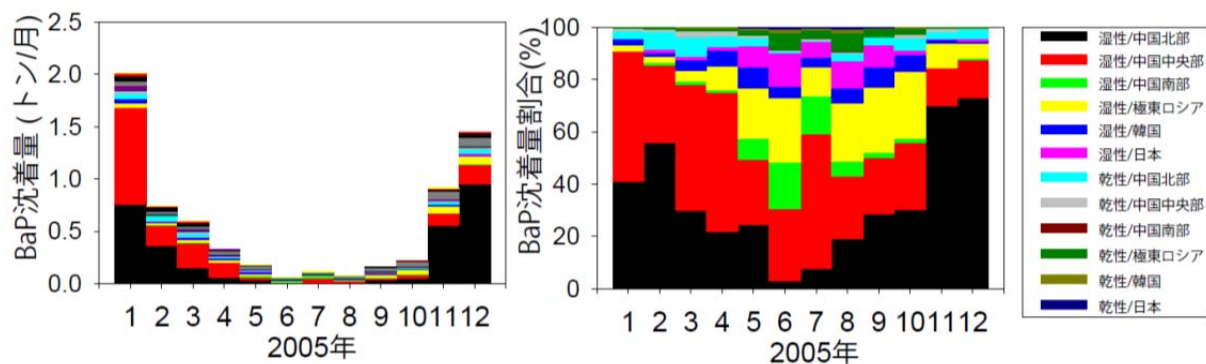
図(4)-13 降水中PAHsの観測値とモデル値の比較



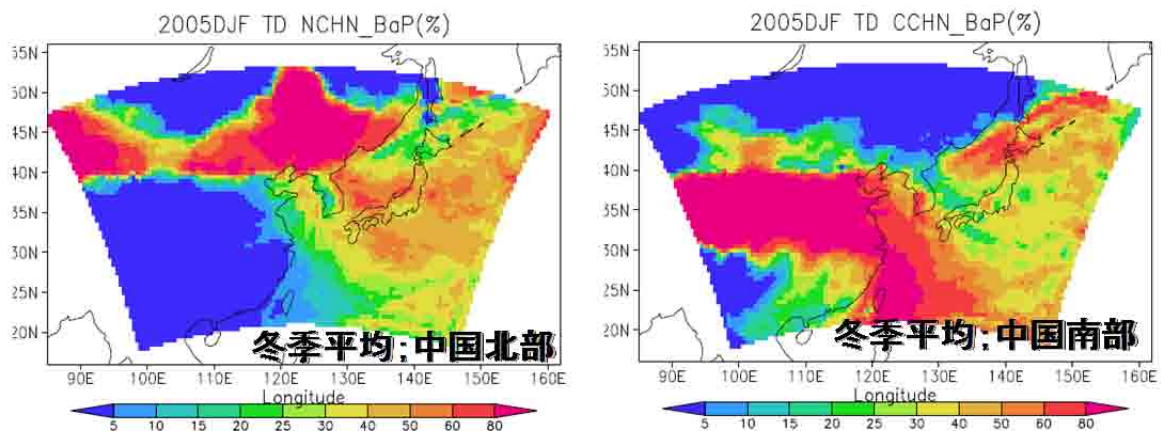
図(4)-14 日本海および周辺域におけるBaPの湿性、乾性沈着量分布
(左上：湿性冬季、右上：乾性冬季、左下：湿性夏季、右下：乾性夏季)

図(4)-14に日本海および周辺域におけるBaPの湿性、乾性沈着量分布を冬季と夏季に分けて示す。冬季には日本海西部および西日本～北陸地方の陸域において湿性沈着が高い領域が見られ、乾性沈着については西日本で高い傾向が見られた。また、夏季には日本海に沈着するBaPの量は少なかったことが示された。日本海域に沈着する9成分の沈着量の総和は、湿性沈着では49 Ton/年、乾性沈着では3.2 Ton/年と算出され、降水による除去過程が80－90%と大きな割合を占め、日本海域での大気からの負荷に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

図(4)-15は2005年におけるBaPの日本海への（左）月別沈着量および（右）各発生地域からの寄与率を示す。日本海へ沈着するBaPは上記の能登での観測と同じく、冬高夏低の季節変動が見られた。月別の沈着量に及ぼす寄与率に着目すると、冬季には中国北部及び中央部からの寄与が多く最大で80%以上にも上っていた。一方、夏季になるとその寄与が減少し、ロシア、韓国、日本の影響が増加していた。また、図(4)-16に示されるように、冬季においては中国北部からの寄与は日本海域全体にわたって大きな割合を占め、中国中部からの寄与は西日本、東シナ海で大きな寄与を占めていることが示された。



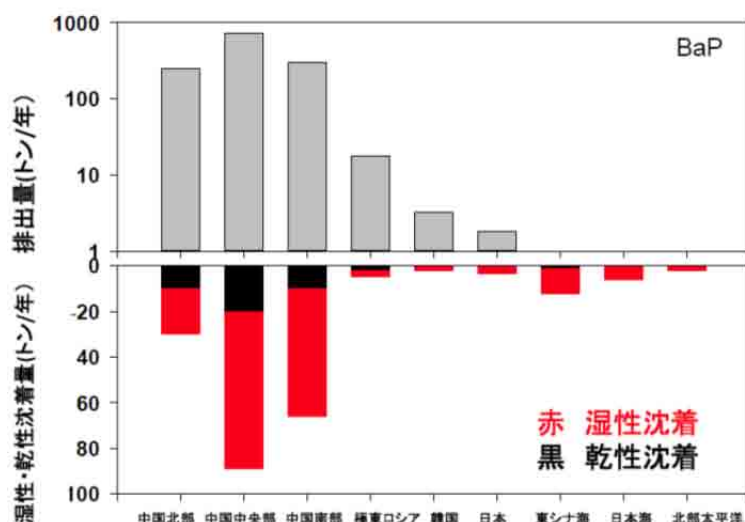
図(4)-15 BaPの日本海への（左）月別沈着量（湿性及び乾性沈着量）および（右）各発生地域からの湿性及び乾性沈着量の寄与率（2005年）



図(4)-16 中国北部、中国南部を起源とするBaP沈着量の寄与分布（冬季12－2月）

図(4)-17は2005年におけるBaPの各地域への大気沈着量と排出量の比較結果を示す。中国北部(NCHN)、中国中央部(CCHN)、中国南部(SCHN)では、排出量が沈着量を大きく上回っていたが、アジア大陸からの風下に位置する日本(JPN)や韓国(KOR)では、排出量よりも沈着量が大きい結果となり、PAHsの長距離輸送の影響を強く受けていることが示唆された。

これらの結果とサブテーマ1で得られた日本海におけるPAHsの物質収支の試算結果から、日本海への大気沈着によるPAHs負荷の寄与は、対馬海峡からの流入量に匹敵する結果が見出された。



図(4)-17 2005年におけるBaPの各地域における大気排出量(上図)と大気沈着量(下図；赤 湿性沈着；黒 乾性沈着)の比較

(5) POPsの大気モデル解析

POPsの大気モデル解析については、中国のハルビン工科大Yifan Li教授らの研究グループが作成した北東アジアにおけるPOPsの排出インベントリデータの提供を受け、RAQM-POPs ver. 2.1にPOPsを対象物質として組み入れるモデルの改良作業を行った上で、POPsの試行計算を行った。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

東アジアにおける有機汚染物質の排出インベントリ(REAS-POP)及び有機汚染物質を対象に含めた大気化学輸送モデル(RAQM-POP)を開発した。REAS-POPと他の研究者が作成した中国におけるPAHsの排出インベントリとが整合を取れる結果が得られたことから、インベントリの妥当性を確認した。また、サブテーマ1の研究で2005年に観測された中国、東ロシア、韓国、日本のPAHsの観測値、時間変動と概ね一致していたことから、モデルシミュレーションの妥当性を確認することが出来た。一連の研究結果とRAQM-POPの湿性沈着過程に重要な寄与を果たすエアロゾル生成過程の改良結果は国際誌に掲載された。

本研究課題の対象としている日本海域の周辺のPAHsの大気中濃度及び日本海域におけるPAHs

の大気沈着量の季節変動の要因を明らかにした。即ち、冬季～春季には中国北部～中部で排出されたバイオ燃料燃焼、石炭燃焼、石炭の物質転換由来のBaPの寄与が支配的であり、夏季には中国からの寄与が低くなる反面、日本国内で排出された移動発生源由来のBaPが支配的になることが示された。この結果より、特に冬季における有機汚染物質の越境大気汚染の重要性が示された。

日本海域への有機汚染物質の大気沈着量が初めて算出され（BaP: 7.8 ton/年）、海水の流入口である対馬海峡やウラジオストク近傍で高い沈着量を示しており、大気沈着したPAHsが海流によって日本海域に拡散されることを示唆する結果が得られた。本研究によって、日本海域への有機汚染物質の大気からの負荷が大きな寄与を占めていることが明らかになり、今後、海洋モデルとの統合によって日本海域の汚染状況を明らかに出来ると考えられる。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

東アジア酸性雨モニタリングネットワーク「東アジア大気汚染の状況評価報告書（平成27年2月）5章 Air Toxics 及び 6章 Anthropogenic emissions, Persistent Organic Pollutants」中に、本研究によるPAHsの排出インベントリ、モデル解析結果が引用され、今後の東アジアにおける有機汚染物質対策のための資料となる。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究は、発がん性を有するなどヒトの健康に影響を与えるPAHの排出インベントリの構築及びモデルシミュレーションを行って、大気中のPAH濃度や沈着量分布を明らかにしたものである。観測に基づいて精緻化したPAH排出インベントリは、PAH排出抑制対策に有用な資料を提供している。モデルシミュレーション結果は、各国のPAH環境基準及び指針値策定の参考値として活用が見込まれる。さらに、PAH沈着量データは日本海への越境汚染による有害大気汚染物質の沈着の分布を示す参考資料としても活用が見込まれる。

また、長距離越境大気汚染防止条約(CLRTP)の下に設立された、大気汚染物質の半球規模輸送に関するタスクフォース（TF-HTAP）が2016年以降に作成予定の評価報告書に、本研究で得られたPOPs、PAHsの長距離輸送に係わる研究成果が掲載され、貢献し得ることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

国際共同研究計画名：北東アジアにおける大気モデリングの共同研究

協力案件：北東アジアにおける有機汚染物質の大気モデルの精緻化およびインベントリデータの共有

カウンターパート氏名・所属・国名：Yifan Li 教授・ハルビン工科大学・中国

参加・連携状況：2015年3月にハルビン工科大学とアジア大気汚染研究センターとの間で研究協力協定を締結した。この協力の枠組みで、有機汚染物質の排出インベントリデータの共有を行い、北東アジアにおける有機汚染物質の大気モデリング解析を実施した。2016年3月に日本で解析結果および大気モデリングの精緻化に関する打ち合わせを行った。

国際的な位置付け：大気モニタリングおよび排出インベントリデータの入手が難しい中国の研究機関と共同で進めた一連の研究成果は、今後の北東アジア地域における有機汚染物質の大気動態

の包括的把握に資することが見込まれる。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) M. KAJINO, K. SATO, Y. INOMATA and H. UEDA: Atmos. Environ., 79, 67-68 (2013), Source-receptor relationships of nitrate in Northeast Asia and influence of sea salt on the long-range transport of nitrate.
- 2) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, T. OHARA, J. KUROKAWA, H. UEDA, N. TANG, K. HAYAKAWA, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO: Environ. Pollut., 182, 324-334 (2013), Source contribution analysis of surface particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in northeastern Asia by source-receptor relationships.
- 3) 梶野瑞王、五十嵐康人、藤谷雄二: 大気環境学会誌、49 (2), 101-108 (2014), Fresh sootとaged sootはどちらが気道に沈着しやすいかー粒径分布と吸湿性の気管支・肺沈着率への影響ー
- 4) 石山絢菜、高治諒、定永靖宗、松木篤、佐藤啓市、長田和雄、坂東博: 大気環境学会誌、50 (1), 16-26 (2015), 能登半島珠洲におけるPANs、有機硝酸エステル濃度の季節変動
- 5) 猪股弥生、梶野瑞王、佐藤啓市、早川和一、植田洋匡: 大気環境学会誌、51 (2), 111-123 (2016), 2000-2013年の日本における大気中ベンゾ[a]ピレン濃度の経年変動ートレンド解析ー
- 6) 佐藤啓市、黒川純一、猪股弥生、箕浦宏明: 大気環境学会誌、51 (1), 17-24 (2016), 日中共同による東アジアにおける長距離輸送モデルの比較研究プロジェクト
- 7) 石山絢菜、高治諒、定永靖宗、松木篤、佐藤啓市、長田和雄、坂東博: 大気環境学会誌、50 (1), 16-26 (2015), 能登半島珠洲におけるPANs、有機硝酸エステル濃度の季節変動

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) Asia Center for Air Pollution Research(edis):
Review on the State of Air Pollution in East Asia, Network Center for EANET, 222-225 (2015)
“Chapter 5.3.2 Modeling of persistent organic pollutants in the atmospheric environment (Author: Yayoi Inomata)”
- 2) Asia Center for Air Pollution Research(edis):
Review on the State of Air Pollution in East Asia, Network Center for EANET, 293-299 (2015)
“Chapter 6.3.9 Anthropogenic emissions, Persistent Organic Pollutants(Author: Yayoi Inomata)”

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 高崎経済大学地域政策研究センター編: 環境政策の新展開、勁草書房、229-246 (2015)
「東アジアにおける大気環境管理に関する国際的取り組みの現況と課題」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, T. OHARA, J. KUROKAWA, H. UEDA, N. TANG, K. HAYAKAWA, T. OHIZUMI and H. AKIMOTO : 12th International Conference on Atmospheric

Sciences and Applications to Air Quality, Seoul, Korea, 2013

“Source contribution of surface particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Northeast Asia by source-receptor relationships.” (アブストラクト提出済み)

- 2) M. Q. HUO, K. SATO, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO and K. TAKAHASHI: 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seoul, Korea, 2013

“Transportation and scavenging of atmospheric carbonaceous components at Japanese monitoring sites” (アブストラクト提出済み)

- 3) K. SATO, R. OHTASE, Y. MAKINO and T. OHIZUMI: 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seoul, Korea, 2013

“Development of a new simple monitoring method of surface ozone by using filterpack, 12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality” (アブストラクト提出済み)

- 4) 佐藤啓市、霍銘群、大泉毅、秋元肇、高橋克行：第54回大気環境学会年会（2013）

「国内サイトにおけるイオン成分及び炭素状成分の大気沈着量の評価」

- 5) 霍銘群、佐藤啓市、大泉毅、秋元肇、高橋克行：第54回大気環境学会年会（2013）

「国内モニタリングサイトにおける大気中炭素成分の特性及び沈着量評価」

- 6) 太田瀬亮、大泉毅、佐藤啓市：第54回大気環境学会年会（2013）

「アクティブサンプリングを用いた大気中オゾン濃度測定法の捕集特性の検討」

- 7) 紫合英樹、定永靖宗、高治諒、石山絢菜、橋本侑樹、高見昭憲、大原利眞、横内陽子、米村正一郎、松木篤、佐藤啓市、長田和雄、坂東博：第54回大気環境学会年会（2013）

「東アジアから越境輸送される窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価」

- 8) 高治諒、定永靖宗、石山絢菜、松木篤、長田和雄、佐藤啓市、坂東博：第54回大気環境学会年会（2013）

「大気中PANs・有機硝酸エステル連続測定装置の開発および能登半島珠洲における観測」

- 9) 猪股弥生、大泉毅、佐瀬裕之、山下尚之、齋藤辰善、高橋克行、佐藤啓市、池田友洋、岩崎綾、高木智史、船木大輔、兼保直樹、梶野瑞王：第54回大気環境学会年会（2013）

「硫黄同位体比を用いた硫酸イオン沈着量に対する越境大気汚染寄与率の推定（速報）」

- 10) M. HUO, K. SATO, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO, K and TAKAHASHI: 2014 International Aerosol Conference, Busan, Korea, 2014

“Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Components at Japanese Monitoring Sites” (アブストラクト提出済み)

- 11) 大泉毅、佐藤啓市、佐瀬裕之：第55回大気環境学会年会（2014）

「中国重慶市における降水酸性度の経年変動（第2報）」

- 12) 原宏、北山響、佐藤啓市、野口泉：第55回大気環境学会年会（2014）

「JADSデータのガス・エアロゾル・降水の総合化学（CGAP）」

- 13) 猪股弥生、大泉毅、武直子、佐藤啓市、霍銘群、小出憲一、永井伸宏：第55回大気環境学会年会（2014）

「硫黄同位体比からみた微小粒子状物質の季節変動」

- 14) 猪股弥生：大気環境学会中部支部公開シンポジウム（環境省環境研究総合推進費[5-1306]共催）

「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」 (2015)

「新潟県における微小粒子状物質の越境」

- 15) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, J. KUROKAWA, H. AKIMOTO, K. HAYAKAWA, T. OHARA, T. OHIZUMI, N. TANG and H. UEDA : Symposium on coupled chemistry meteorology/Climate modeling, Geneva, Switzerland, 2015
“Temporal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in Northeast Asia”
(アブストラクト提出済み)
- 16) 猪股弥生、梶野瑞王、佐藤啓市、早川和一、植田洋匡：第56回大気環境学会年会 (2015)
「日本における粒子態BaP濃度の分布と経年変動」
- 17) 佐藤啓市、矢島千咲、猪股弥生、武直子、霍銘群、永井伸宏、大泉毅、箕浦宏明：第56回大気環境学会年会 (2015)
「新潟県におけるPM_{2.5}の化学組成の特徴と発生源解析」
- 18) Y. INOMATA, M. KAJINO, K. SATO, J. KUROKAWA, T. OHARA, N. TANG, K. HAYAKAWA and H. UEDA : Acid Rain 2015, Rochester, NY, USA, 2015
“Emission, transboundary transport, and deposition of particulate PAHs in Northeast Asia” (アブストラクト提出済み)
- 19) K. SATO, M. HUO, T. OHIZUMI, H. AKIMOTO and K. TAKAHASHI : Acid Rain 2015, Rochester, NY, USA, 2015
“Atmospheric deposition of carbonaceous components at Japanese monitoring sites and its contribution to carbon budget in East Asia” (アブストラクト提出済み)
- 20) K. SATO, Y. INOMATA, M. KAJINO, N. TANG, K. HAYAKAWA, M. HAKAMATA and H. MORISAKI : 2015 AGU Fall Meeting, San Francisco, CA, USA, 2015
“Characteristics of atmospheric depositions of ionic and carbonaceous components at remote sites in Japan” (アブストラクト提出済み)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) アジア大気汚染研究センター一般公開 (主催：アジア大気汚染研究センター) 「アジア大気汚染研究センターにおける研究成果紹介」 (平成25年8月9日、参加者約40名)
- 2) アジア大気汚染研究センター一般公開 (主催：アジア大気汚染研究センター) 「アジア大気汚染研究センターにおける研究成果紹介」 (平成26年8月7日、参加者約40名)
- 3) 大気環境学会中部支部公開シンポジウム (主催：大気環境学会中部支部、環境省環境研究総合推進費[5-1306]、後援：新潟県、新潟市) 「日本海及び北東アジア域における越境大気汚染の現状」 (平成27年1月31日、新潟大学駅南キャンパス「ときめいと」、参加者数46名)
- 4) アジア大気汚染研究センター一般公開 (主催：アジア大気汚染研究センター) 「アジア大気汚染研究センターにおける研究成果紹介」 (平成27年8月7日、参加者約40名)
- 5) 一般公開シンポジウム (主催：環境省環境研究総合推進費[5-1306]、大気環境学会中部支部)

「PM2.5－汚染は悪化？それとも改善している？」（平成28年1月24日、石川県政記念 しいのき迎賓館、参加者約40名）

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) T. Ohara, H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, T. Hayasaka: An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 16, 4419-4444 (2007)
- 2) A. Gusev, S. Dutchak, O. Rozovskaya, V. Shatalov, V. Sokovykh, N. Vulykh, W. Aas, K. Breivik: Persistent Organic Pollutants in the environments. EMEP Status Report 3/2011; Meteorological Synthesizing Centre-East: Moscow, Russia, (2011)
- 3) S. Xu, W. Liu, S. Tao: Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science and Technology*, **40**, 3, 702-708 (2006)
- 4) D.G. Streets, et al.: An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research*, **108**, D21, 8809, doi:10.1029/2002JD003093 (2003)
- 5) 柏倉 桐子、佐々木 左宇介、中島 徹、坂本 和彦：ディーゼル重量車からの規制・未規制大気汚染物質排出量と排出傾向．大気環境学会誌、**43**, 1, 67-78 (2008)
- 6) K. F. Ho, S. S. H. Ho, S. C. Lee, Y. Cheng, J. C. Chow, J. G. Watson, P. K. K. Louie, L. Tian: Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **43**, 40, 6343-6351 (2009)
- 7) X. Y. Yang, K. Igarashi, N. Tang, J. M. Lin, W. Wang, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: Indirect and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutation Research*, **695**, 1-2, 29-34 (2010)
- 8) Z. Han, H. Ueda, T. Sakurai: Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime. *Atmospheric Environment*, **40**, 13, 2360-2373 (2006)
- 9) M. Kajino, M. Deushi, T. Maki, N. Oshima, Y. Inomata, K. Sato, T. Ohizumi, H. Ueda: Modeling precipitation quality of rain and snow over Northeast Asia with MRI-PM/c and the effects of super large sea salt droplets at near-the-coast stations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 11833-11856 (2012)

Study on Potential Threat Caused by Organic Pollutants in the Japan Sea, Surrounding Sea and Atmosphere

Principal Investigator: Kazuichi HAYAKAWA

Institution: Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences,
Kanazawa University
Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, JAPAN
Tel: +81-76-234-4413 / Fax: +81-76-234-4456,
E-mail: hayakawa@p.kanazawa-u.ac.jp

Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, Kyoto University, Asia Center for Air Pollution Research

[Abstract]

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbon, Nitropolycyclic aromatic hydrocarbon, Pan-Japan Sea region, Atmosphere, Marine

Airborne particulates were collected in Japan, China, Korea and Russia since 1997. Atmospheric PAHs and NPAHs concentrations were higher in northern part of China because of the coal consumption for heating. The decreasing tendency was observed in Japanese cities, because of the effective emission control from automobiles. The PAH concentration was higher in winter every year in the Noto peninsula, and decreased since 2009 gradually. The PAH concentration in the Japan Sea decreased since 2008. The largest contributor was the Tsushima current followed by the atmospheric transportation. The large contribution of Chinese rivers was considered on the PAHs in the Japan Sea.

The distribution of HCHs in surface water of the Japan Sea in a recent decade shows decrease tendency until 2013, and the pattern shifted to increase tendency after 2013. The horizontal distribution in the northern area tends to be higher than the southern area. The data analysis of temperature and salinity indicated that the horizontal pattern was caused from Tsushima current that pass through the Korean Peninsula side of Tsushima straits.

Based on the PAHs relative reactivity in the CCl₄ liquid phase-system, the rate constants at 298 K for the gas-phase reaction of chrysene, benz[*a*]anthracene, and benzanthrone with OH radicals and those of chrysene, benz[*a*]anthracene, and benzanthrone with NO₃ radicals were estimated. Additionally, by employing kinetic experiments using a flow reactor and surface analysis by Fourier transform infrared spectroscopy with pyridine adsorption, we demonstrate that the reaction is accelerated on acidic surfaces of mineral dust, particularly on those of clay minerals. This result suggests that mineral dust surface reactions are an unrecognized source of toxic organic chemicals in the atmosphere.

Chemical transport model, RAQM-POPs ver. 2.1, and emission inventories of PAHs,

REAS-POP ver. 2, which cover Northeast Asian region, were updated from the old version. The model reproducibility was confirmed by agreement with observed PAHs concentrations in Northeast Asia and the other PAHs' inventory in China. Dry and wet depositions in Northeast Asia are characterized by a clear seasonal variation with large values in the winter and small values in the summer. The sources of PAHs in North and Central China largely contribute long range transportation and considerable deposition over downwind region of Japan and Pacific Ocean.