

平成25-27年度環境研究総合推進費

**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**

累積予算額 120,329千円

研究代表者 早川 和一（金沢大学）

## 研究体制 (○:サブテームリーダー)

(S1) 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

○早川和一, 長尾誠也(金沢大学)

(S2) 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

○荒巻能史, 高澤嘉一((国研)国立環境研究所)

(S3) 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

○亀田貴之(京都大学)

(S4) 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

○佐藤啓市, 猪股弥生, 大泉毅((一財)日本環境衛生センター)

# PAH/NPAHモニタリングネットワーク

1. 国内大気モニタリングネットワーク (1995～)
2. 東アジア大気モニタリングネットワーク (2001～)
3. 日本海モニタリングネットワーク (2008～)

オホーツク海  
Okhotsk Sea

NOWPAP

札幌  
(北海道環境科学研究セ)

国連大学  
UNU/IAS

気象庁

太平洋  
Pacific  
Ocean

## 大気調査研究

タクラマカン砂漠

(中国医科大学)  
瀋陽, 鉄嶺, 撫順

瀋陽フィールド

中国分室

北京

(中国科学院・生態環境研究所, 中国科学院・大気物理研究所, 清華大学)

ゴビ砂漠

ソウル (慶熙大学校)

韓国分室

釜山  
(釜慶大学  
校, 釜山大学  
校)

金沢大  
Kanazawa Univ.

京都大

北九州  
(産業医科大)

金沢 (石川県保健  
環境セ・金沢市)

富山 (富山科学文化セ,  
富山高専, 富山大)

東京 (東京都健康  
安全研究セ, 麻布大)

国立環境研究所  
(NIES)  
環境省 (Minist.  
of Environ.)

環日本海環境  
協力センター  
(NPEC)

兵庫県立健康  
環境科学研究セ

国内の大学  
その他

## 健康影響調査研究

上海フィールド  
(復旦大学, 華東理工大学)

東南アジアフィールド

(チェンマイ大学・プリンスオブソン  
クラ大学・ハノイ医科大学ほか)

(ロシア科学アカデミー  
極東支部太平洋海洋研究所)  
ウラジオストク

ロシア分室

## 海洋調査研究

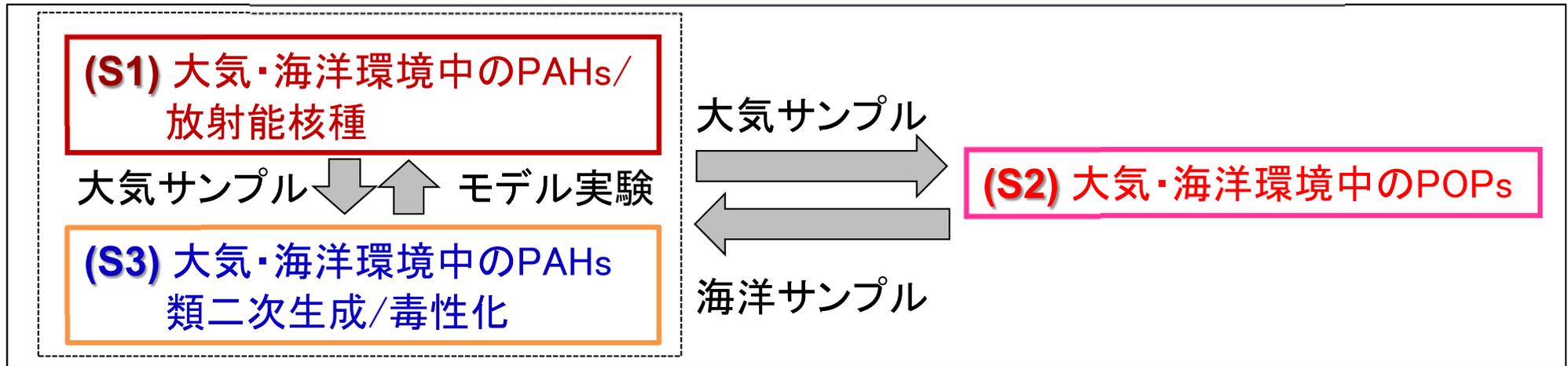
能登スーパーサイト

日本海  
Japan Sea

黄海  
Yellow Sea

東シナ海  
East China  
Sea

# 研究計画と目標, 環境政策・社会貢献



(これまでの実績)

- ・REAS-POPインベントリー
- ・RAQM-POPモデル開発
- ・PAHs由来負荷評価

実測値 ↓ ↑ モデルシュミレーション

**(S4) 大気・海洋環境中のPAH/POPsの発生・輸送と海洋負荷の解析**

## 研究目標

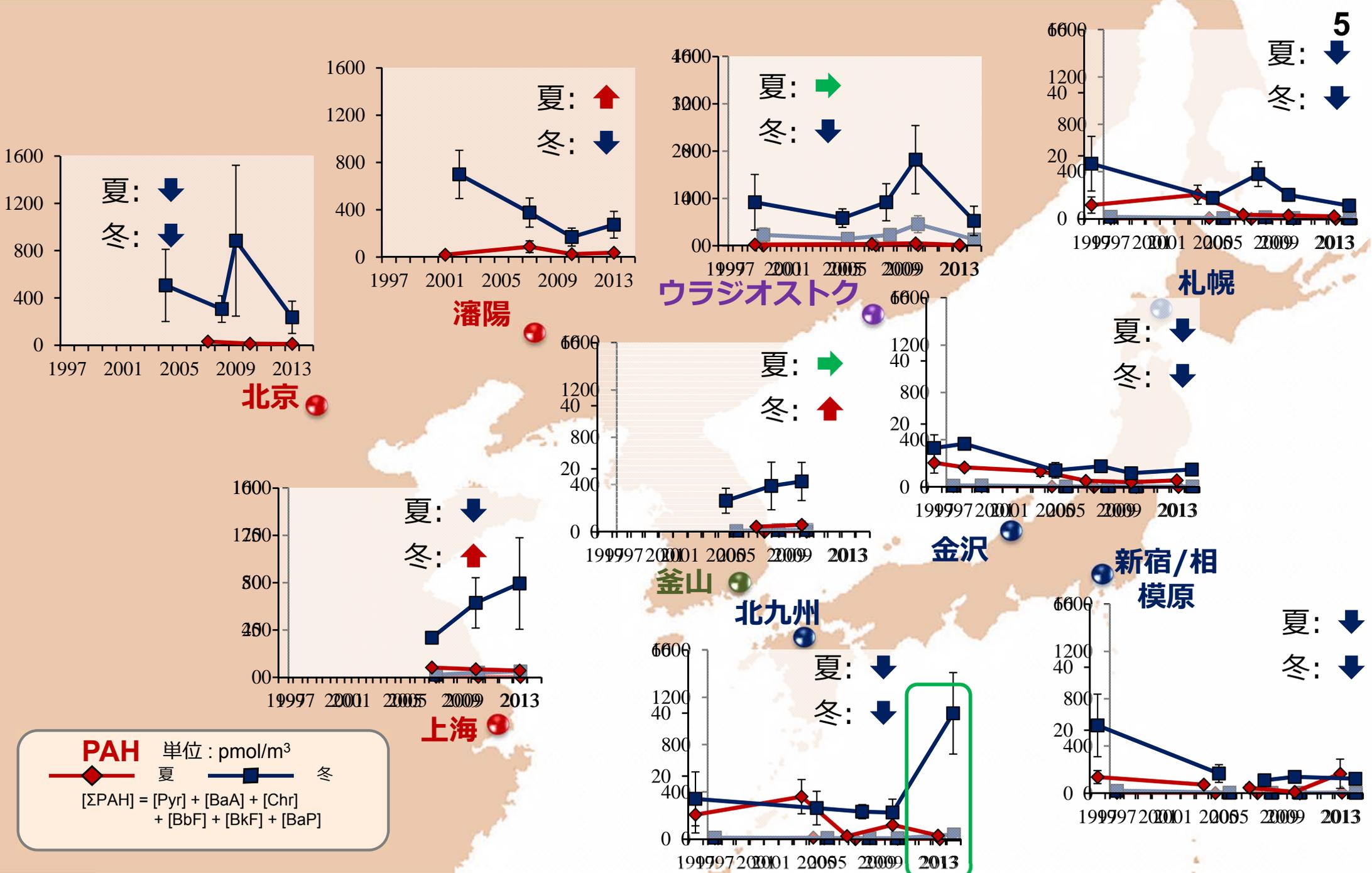
1. 2006～2010年のPAHインベントリ作成, POPsインベントリの提供・取得
2. PAHs, POPs のモデルの精緻化



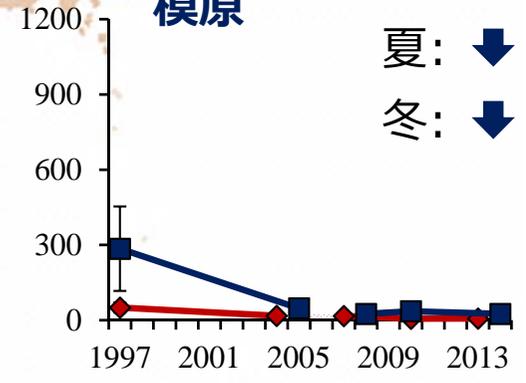
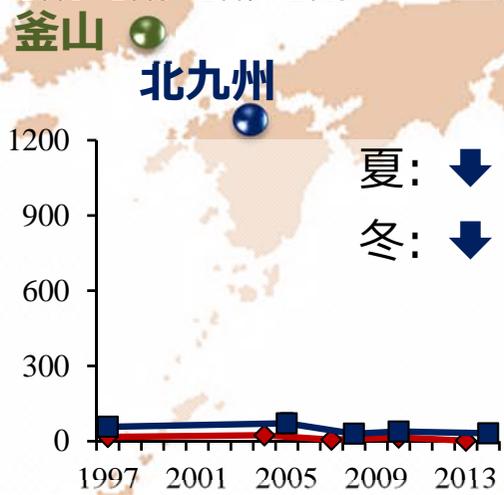
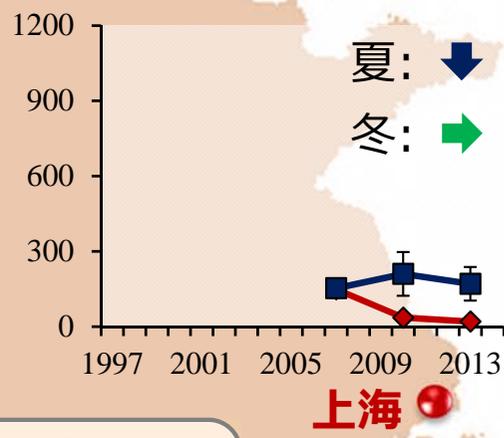
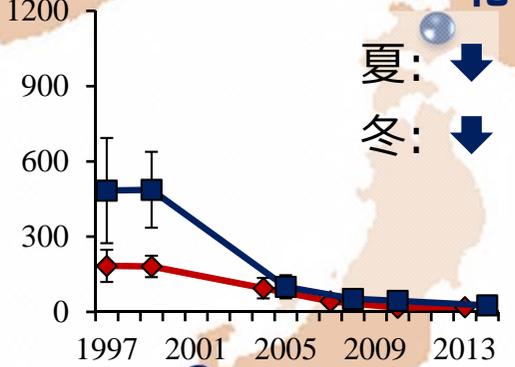
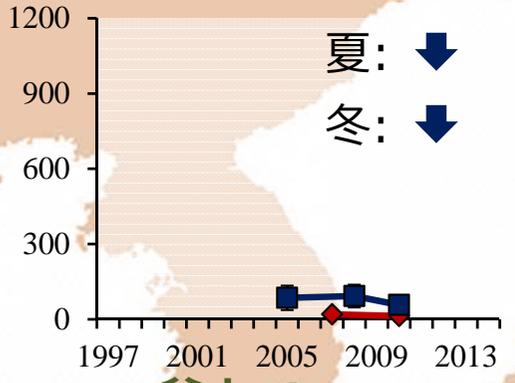
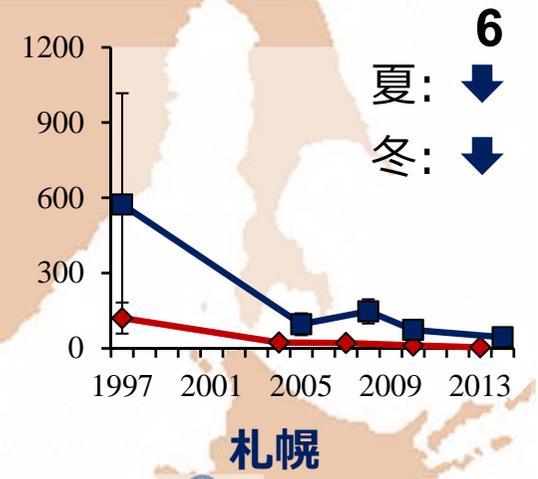
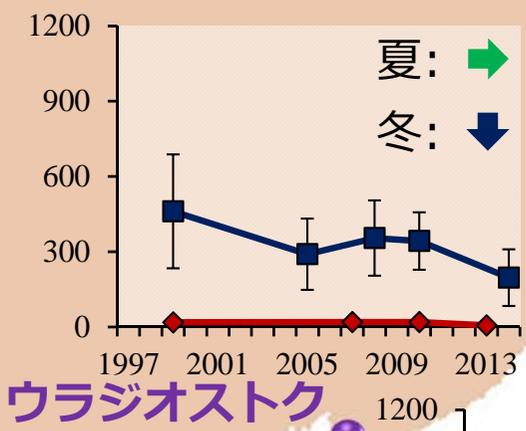
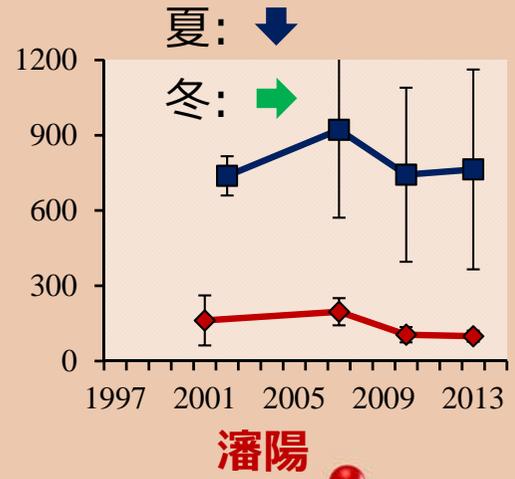
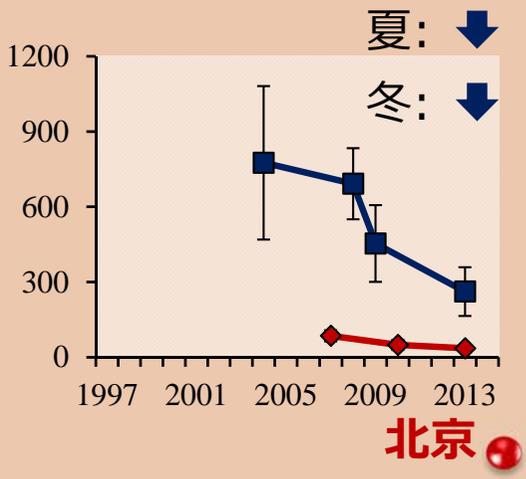
**日本海及び周辺域の大気・海洋環境の将来予測(悪化?改善?) → PAHs, POPs から解明**

## 環境政策及び社会への貢献

1. 東アジア大気, 日本海の汚染の将来予測
2. PM<sub>2.5</sub>の有害リスク評価, 発生源特定
3. 環境汚染の国際モニタリングネットワークの基盤強化
4. 汚染防止のための国際・国内政策提言



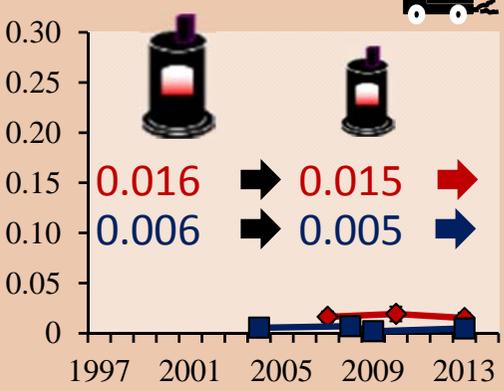
# S1-1 最近18年間の大気中ΣPAH濃度の推移



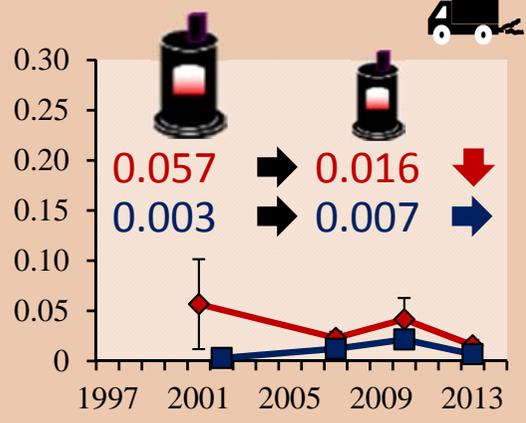
**NPAH** 単位 : fmol/m<sup>3</sup>  
 ◆ 夏    ■ 冬  
 [ΣNPAH] = [DNPs] + [1-NP]

# S1-2 最近18年間の大気中ΣNPAH濃度の推移

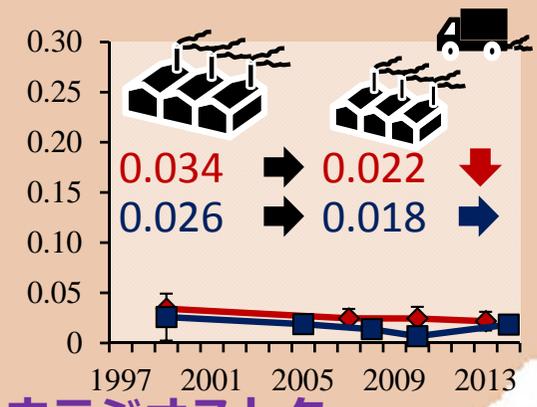
◆ 夏    ■ 冬



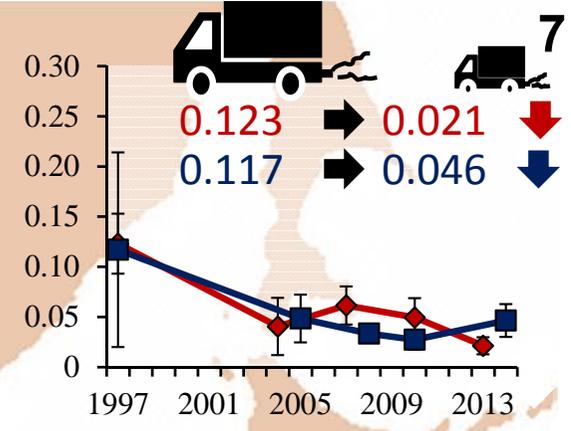
北京



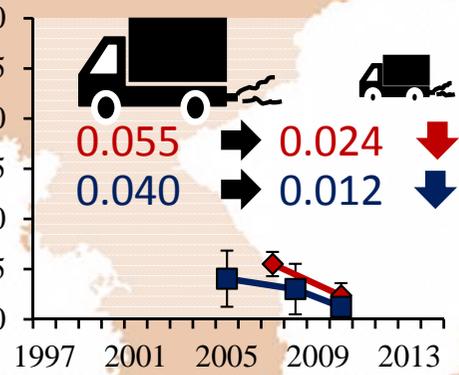
瀋陽



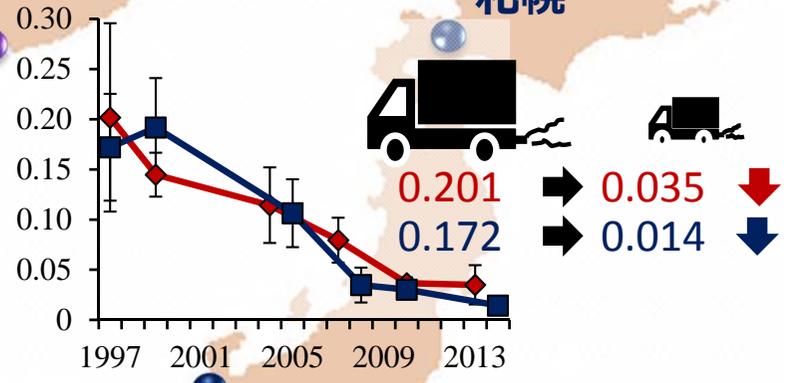
ウラジオストク



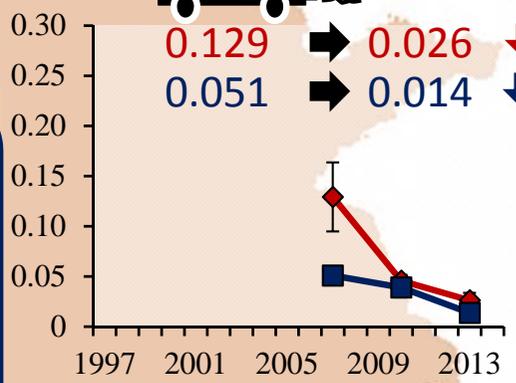
札幌



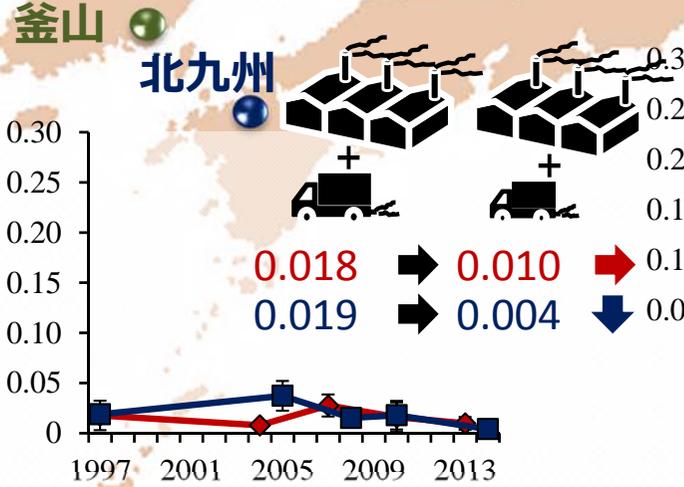
金沢



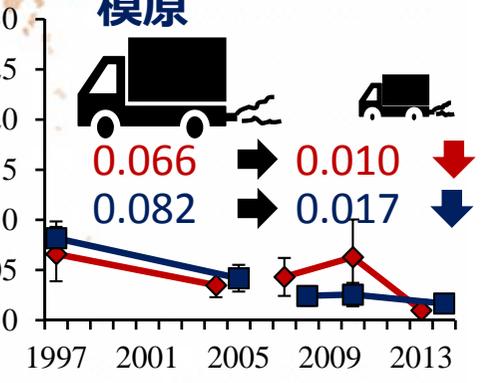
新宿/相模原



上海



北九州



**[1-NP]/[Pyr]比**

自動車 (0.36)

ディーゼル車

石炭暖房

低温燃焼

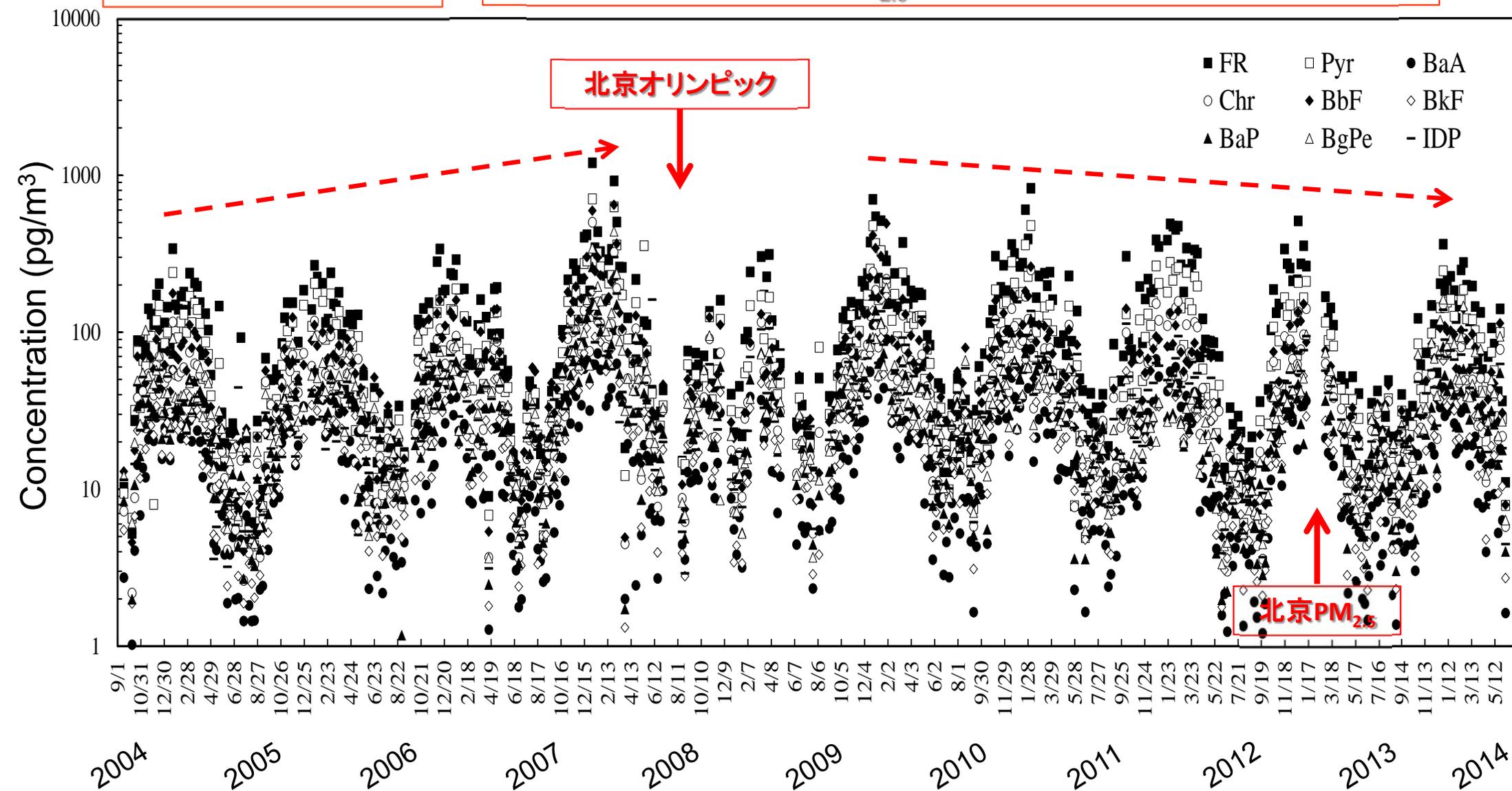
石炭燃焼 (0.001)

1) Tang, N. et al., *Atmos. Environ.*, **39**, 5817-5826 (2005).  
 2) JAMA: 自動車統計月報.

# S1-3 18年間の発生源マーカー[1-NP]/[Pyr]比の推移

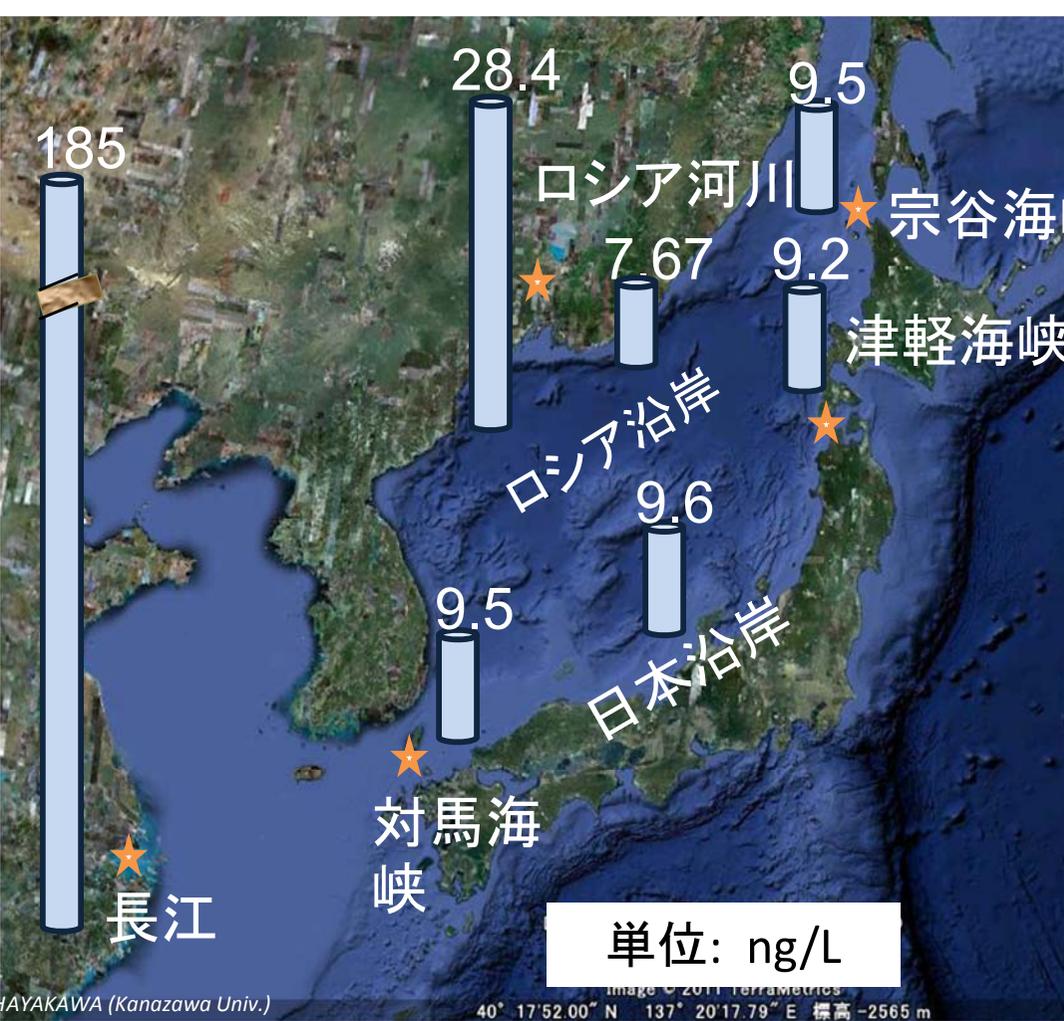
冬高夏低を繰り返す

飛来する燃烧由来PM<sub>2.5</sub>の量は2009年以降は減少傾向



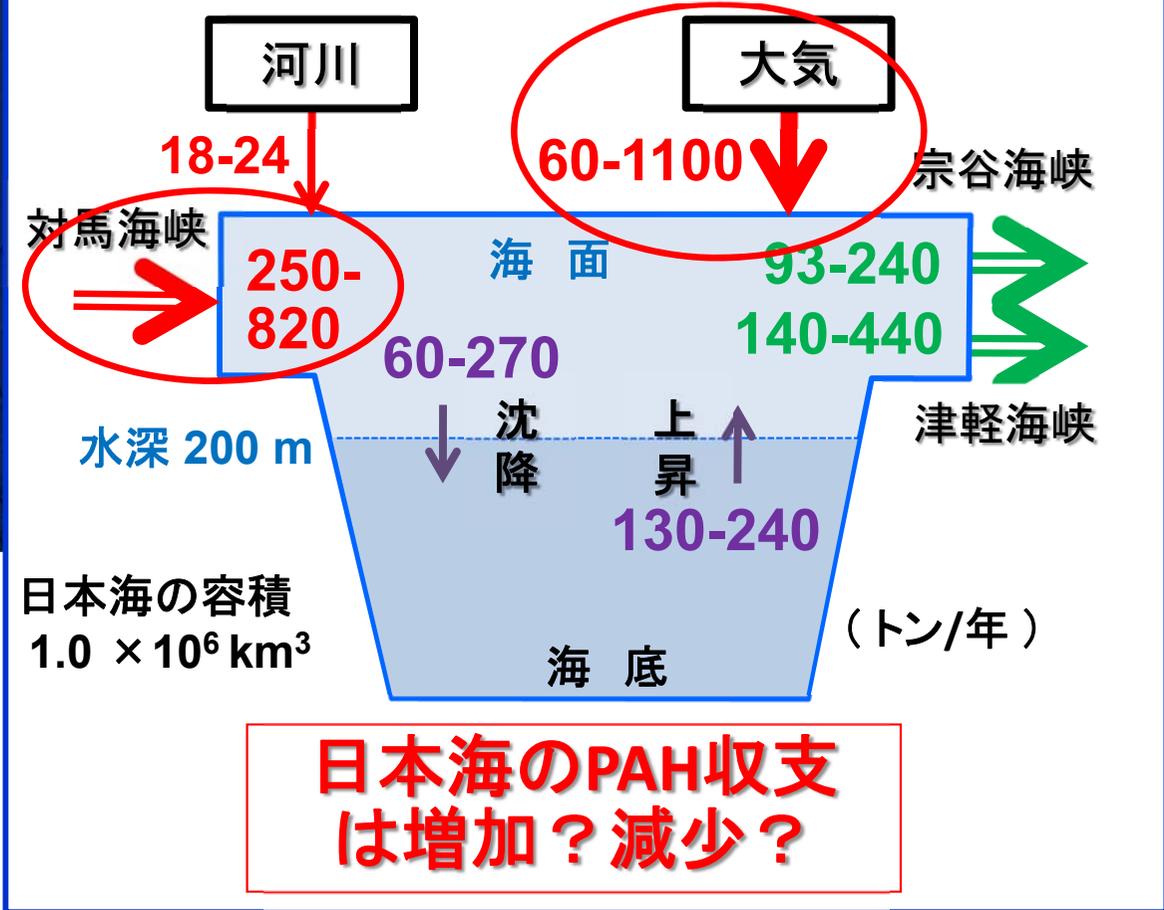
Tang, N. et. al., *Atmos. Environ.*, **120**, 144-151 (2015)

**S1-4 能登半島の過去10年間の大気中PAH濃度推移**



大気と海洋を統合

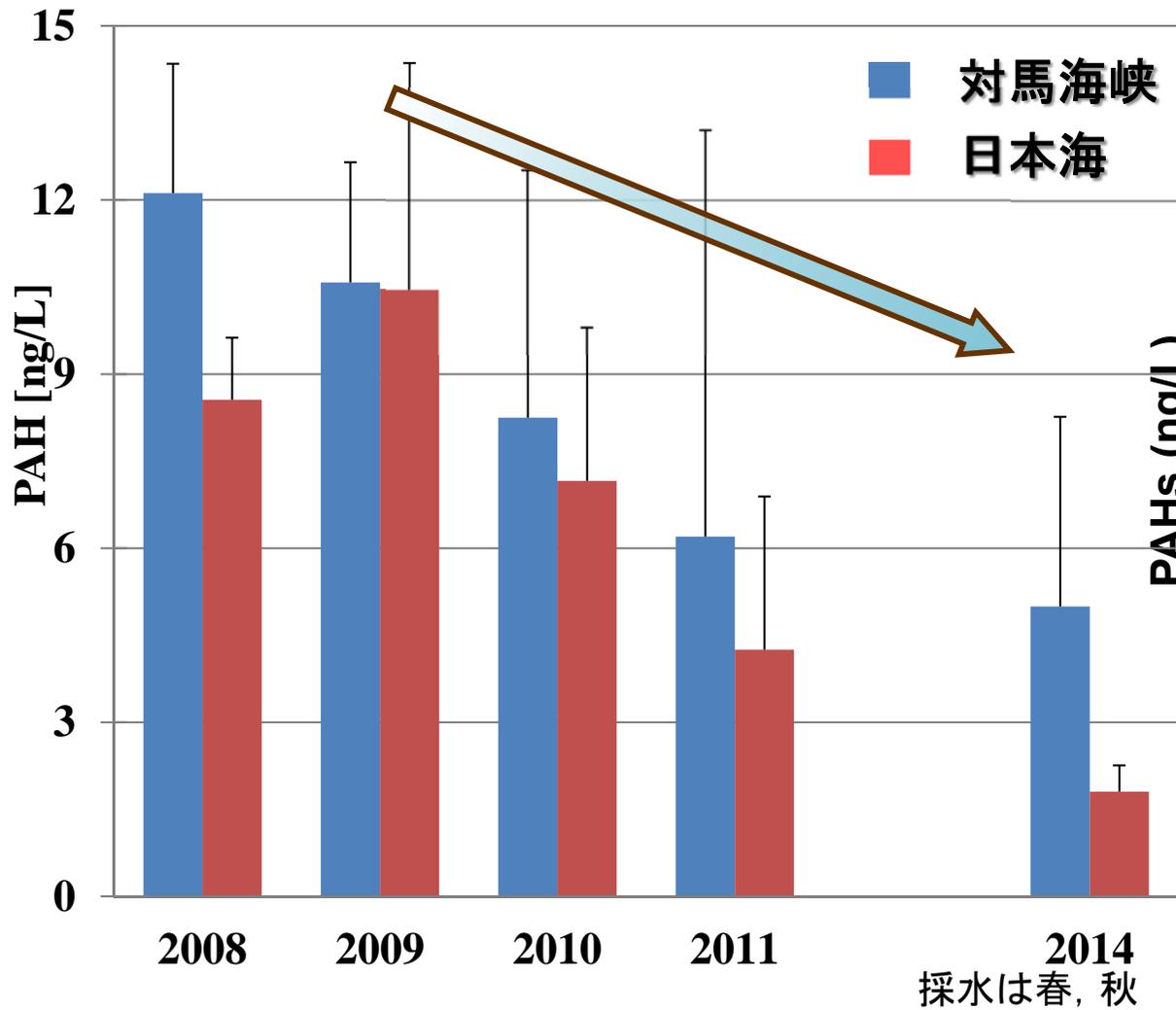
大気からの負荷は海流に匹敵



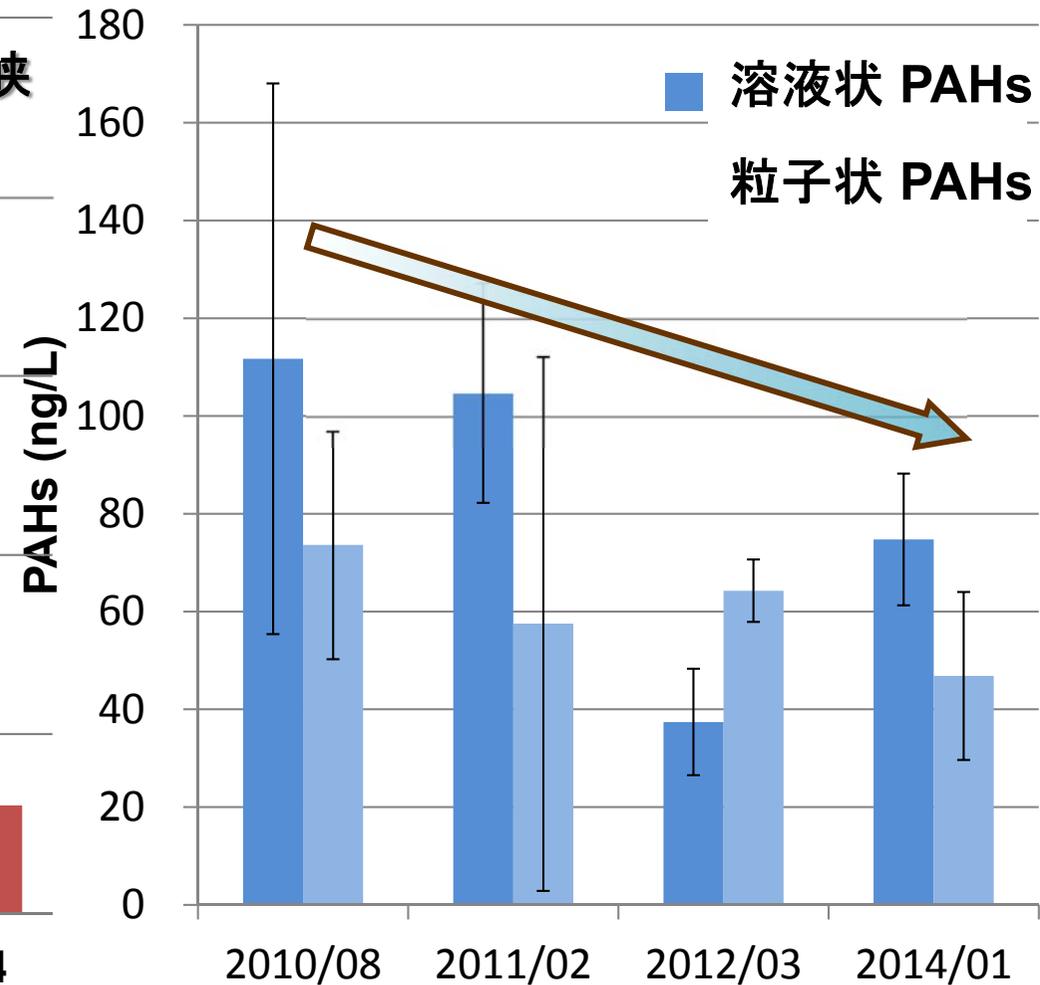
日本海のPAH収支は増加？減少？

# S2-1 日本海のPAH汚染は悪化？それとも改善？

(A) 日本海

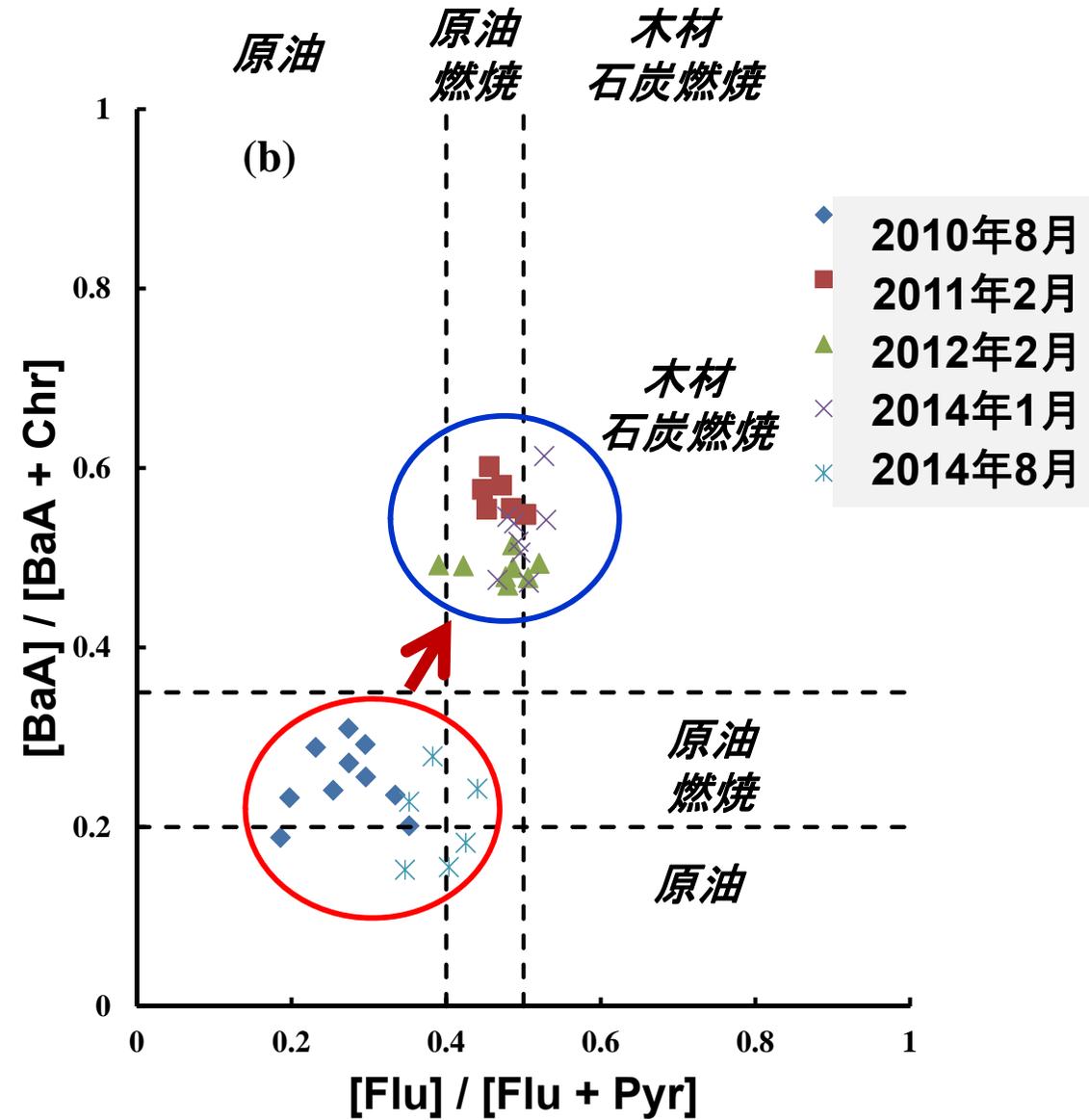
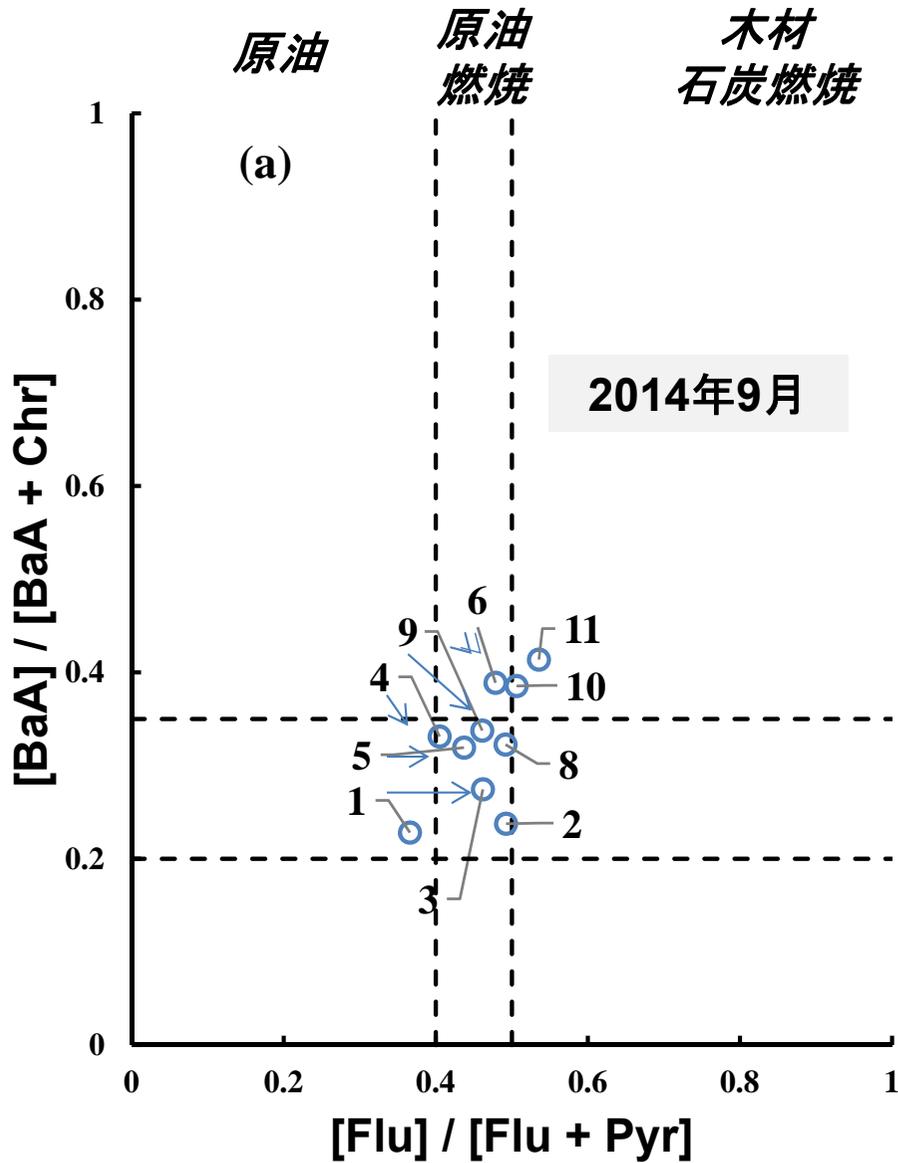


(B) 長江

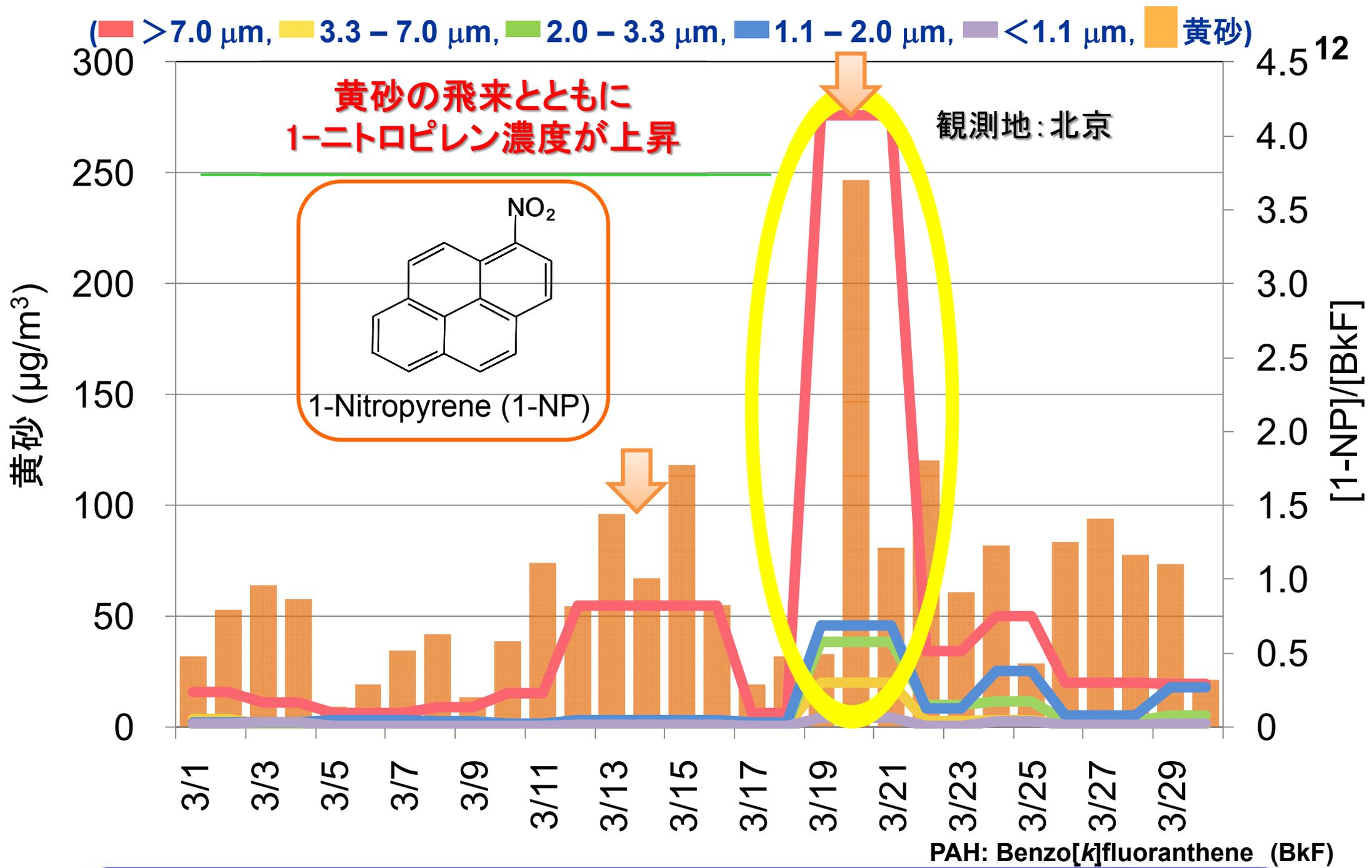


S2-2 (A) 日本海と (B) 長江のPAH濃度の変化 (2008- 2014)

原油・原油燃焼由来が多い, 冬は石炭燃焼由来が増加



S2-3 日本海のPAHの由来は？



**S3-1 大気中の黄砂表面で起こるPAHニトロ化の検証**

Compound	$k_1/k_2$	$10^{11}k_{\text{PAC-OH}}^b$	$10^{28}[\text{NO}_2]^{-1}k_{\text{PAC-NO}_3}^h$
Naphthalene (NA)	1.00	2.39	3.65
1-Methylnaphthalene (1-MNA)	1.85 ± 0.19	4.09	7.15
2-Methylnaphthalene (2-MNA)	1.77 ± 0.12	4.86	10.2
2,3-Dimethylnaphthalene (2,3-DMNA)	2.11 ± 0.30	6.15	15.2
Fluorene (FLRE)	0.56 ± 0.07	1.6 <sup>c</sup>	
Phenanthrene (PHE)	1.59 ± 0.23	3.2 <sup>d</sup>	
1-Nitronaphthalene (1-NNA)	0.11 ± 0.03	0.54 <sup>e</sup>	
Acenaphthene (ACE)	2.57 ± 0.24	8.0 <sup>f</sup>	
Pyrene (PY)	2.40 ± 0.29	5.6 ± 0.5 <sup>g</sup>	
Fluoranthene (FLRA)	1.21 ± 0.13	3.3 ± 0.3 <sup>g</sup>	
Triphenylene (TP)	0.22 ± 0.04	0.86 ± 0.12 <sup>g</sup>	0.66 ± 0.15 <sup>g</sup>
Chrysene (Chry)	1.76 ± 0.08	4.4 ± 0.2	9.2 ± 0.6
Benz[a]anthracene (BaA)	2.27 ± 0.20	5.3 ± 0.4	12.6 ± 1.4
Benzanthrone (BA)	0.75 ± 0.01	2.3 ± 0.0	3.1 ± 0.1

S-4の  
モデルへ  
提供

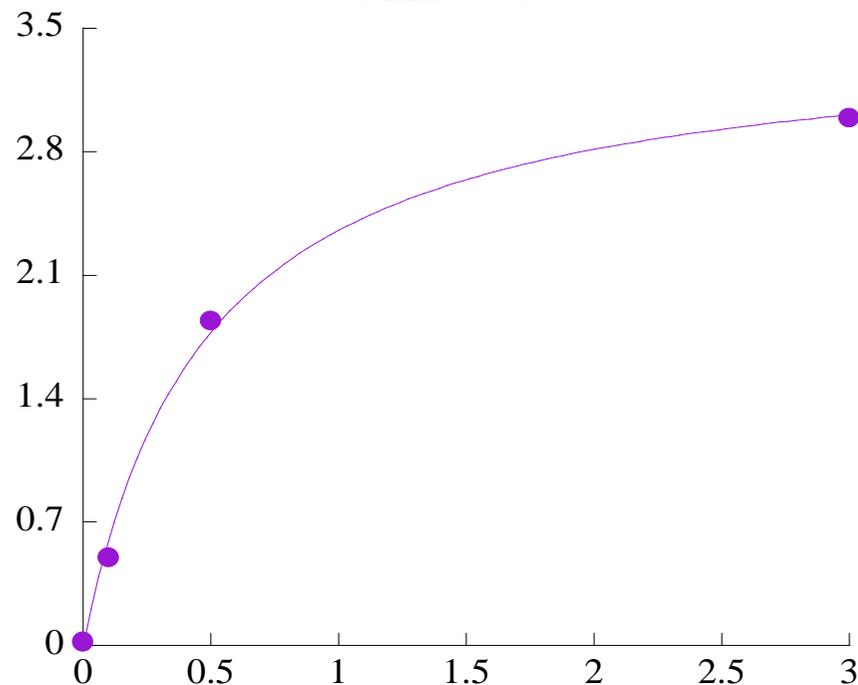
<sup>b</sup> Given in unit of cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. <sup>h</sup> [NO<sub>2</sub>] and  $k_{\text{PAC-NO}_3}$  are given in unit of molecules cm<sup>-3</sup> and cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, respectively.

蒸気圧が低い3種の4環PAHについて、これまで実験的に求めることが困難だったOH及びNO<sub>3</sub>ラジカルとのガス相反応速度定数を新たに明らかにできた\*

\*Kameda et al., *Polycyclic Aromat. Compd.*, in press (doi: 10.1080/10406638.2016.1159583).

S3-2 液相反応実験により求めた気相中PAH-ラジカル反応の速度定数

## Chinese dust

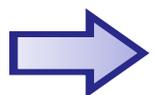
Py反応速度定数/h<sup>-1</sup>ガス相NO<sub>2</sub>濃度/ppm

$$K_{\text{NO}_2} = (5.8 \pm 1.1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3$$

$$k_{\text{max}} = (1.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

S-4の  
モデルへ  
提供

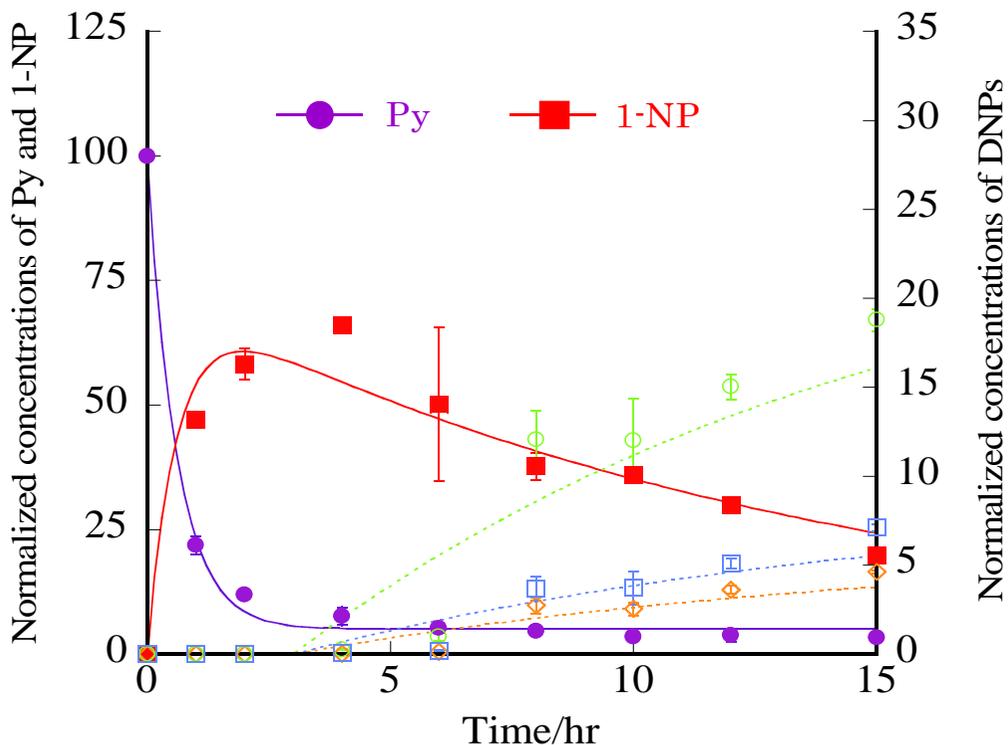
$$k_{\text{obs}} = k_{\text{max}} K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}} / (1 + K_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]_{\text{g}})$$



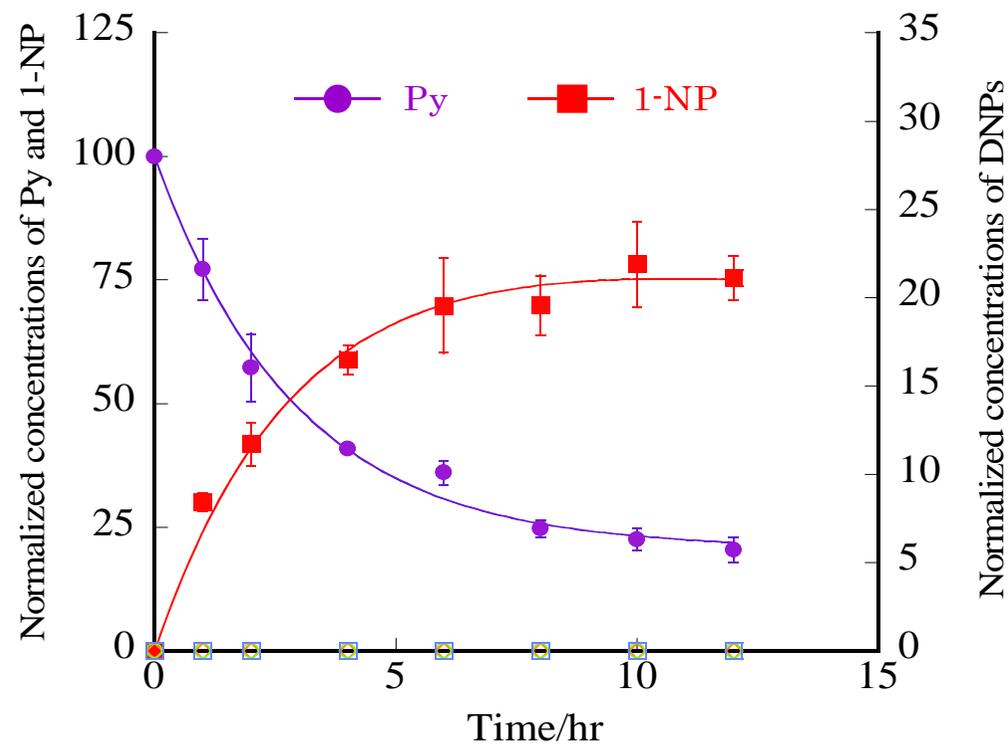
回帰式から、任意のNO<sub>2</sub>濃度について反応速度定数を算出可能

## S3-3 黄砂上Pyrene (Py) 反応速度のNO<sub>2</sub>濃度依存性

(1) Arizona test dust ([NO<sub>2</sub>]=3ppm, **RH= 0%**)



(2) Arizona test dust ([NO<sub>2</sub>]=3ppm, **RH= 37%**)



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

湿度増加に伴いPyの反応速度が低下

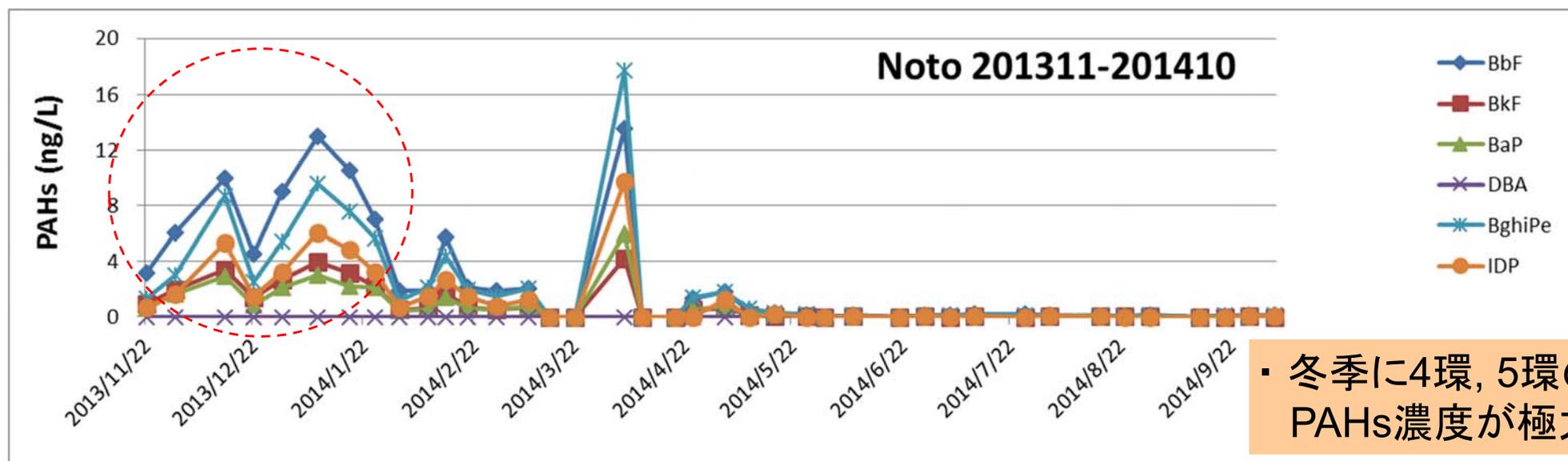
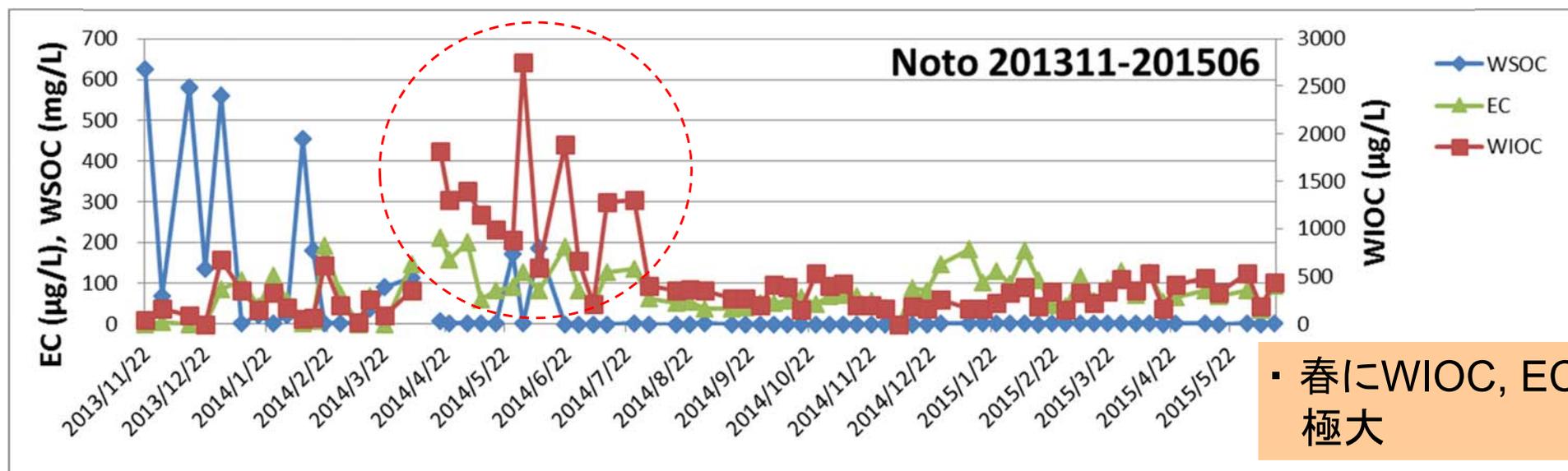


$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.54 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$$

S-4の  
モデルへ  
提供

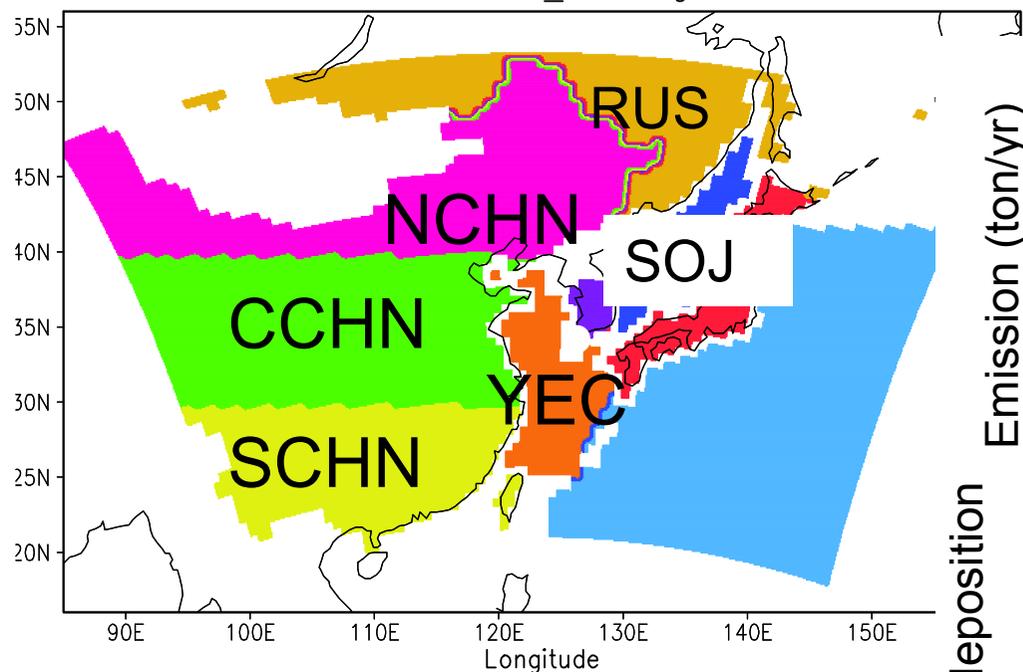
## S3-3 黄砂上Py-NO<sub>2</sub>反応の湿度依存性

- ・ 日本国内で初めて降水中PAHsの連続観測実施
- ・ この結果から、モデルによるPAHsの湿性沈着量の計算結果の検証可能



## S4-1 能登における降水中炭素成分, PAHs濃度の変化

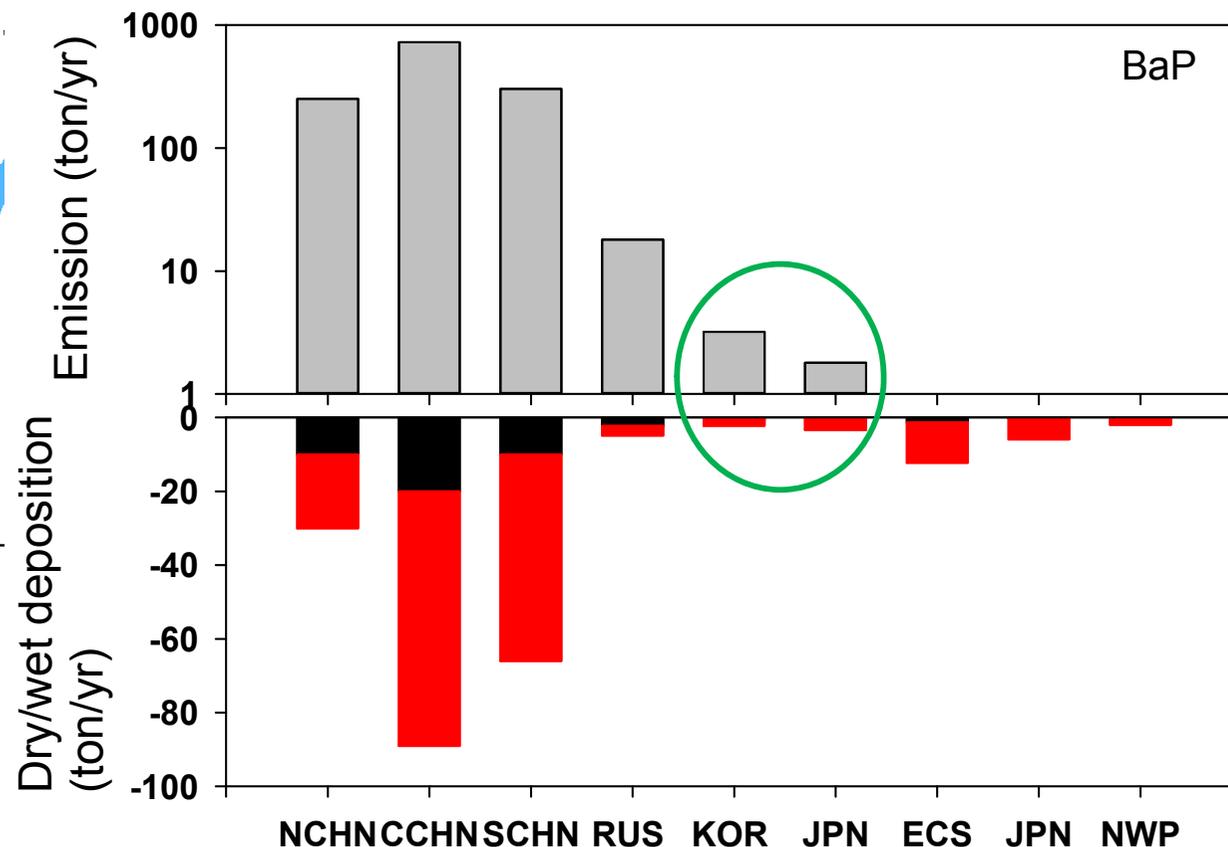
RAQM2v2PAH\_SRR region



・観測値(S1)と反応速度定数(S3)を入れて精緻化・検証したインベントリ計算, モデル化



・PAHの収支計算・解析

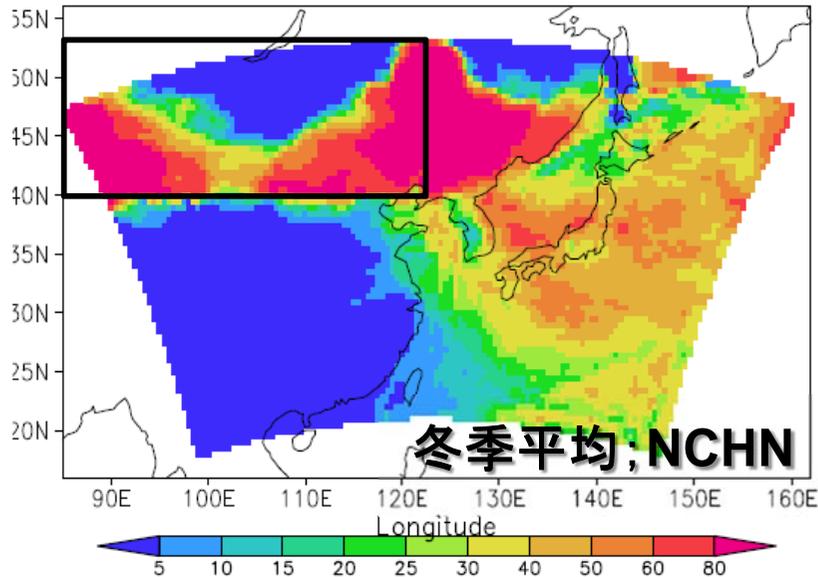


アジア大陸からの風下に位置する日本, 韓国では, 排出量よりも湿性・乾性沈着量が多い

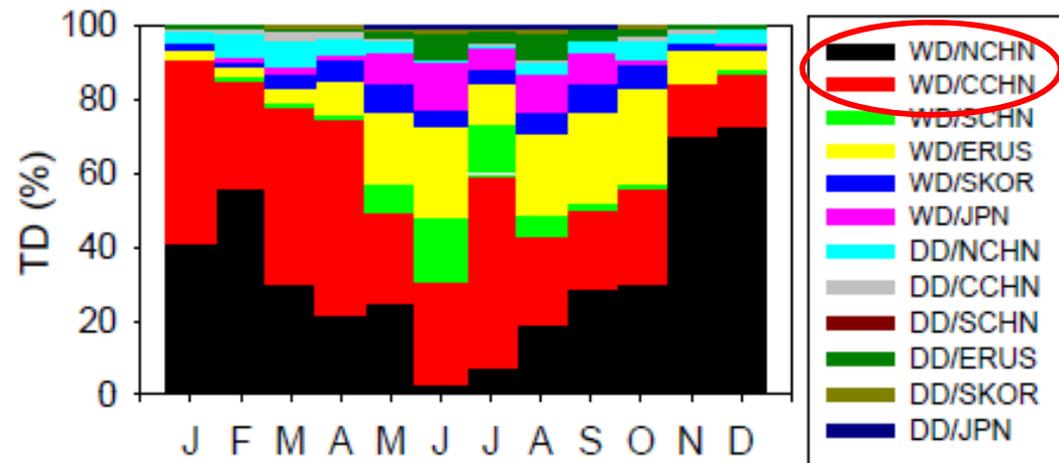
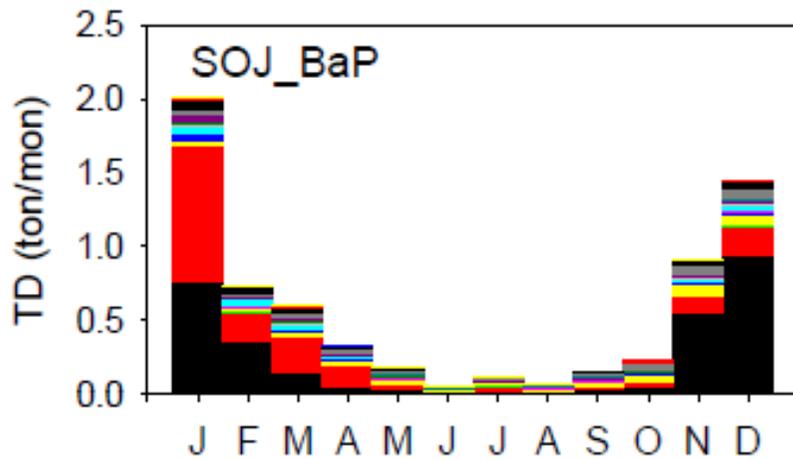
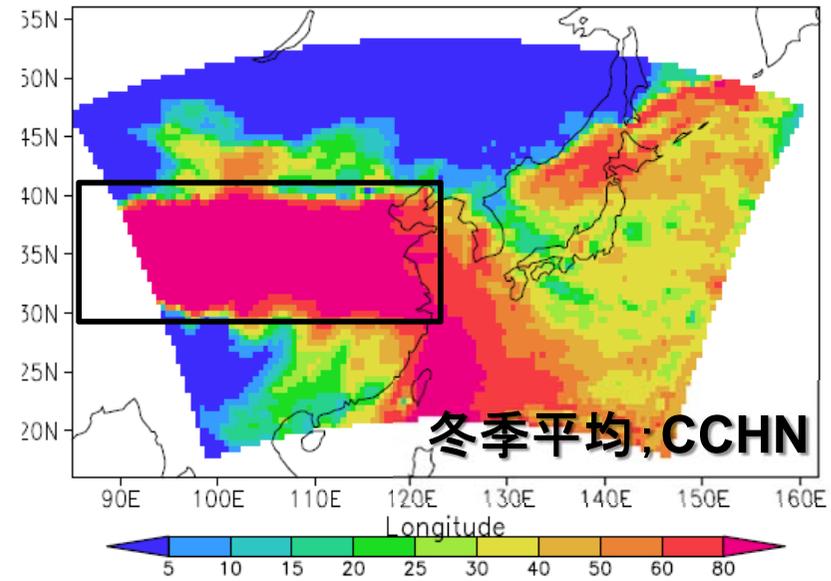
## S4-2 北東アジアにおけるPAH発生・沈着量の収支

- 日本海へ沈着するPAHは中国北部・中央部からの発生源からの寄与が多く、冬は80%以上 18
- 大気からのPAHの除去は、湿性沈着(降水)過程が大きい(80-90%)

2005DJF TD NCHN\_BaP(%)



2005DJF TD CCHN\_BaP(%)



## S4-3 発生源寄与解析による日本海へのPAH沈着量の推定

# 「国民との対話」リスト

## 主催一般公開シンポジウム

- (1) 金沢大学薬学シンポジウム2013「東アジアのPM<sub>2.5</sub>の動態と健康影響」2014. 1. 10, 金沢エクセルホテル東急, 86名.
- (2) 環境省環境研究総合推進費[5-1306金沢大学]/大気環境学会共催「PM<sub>2.5</sub> — 汚染は悪化？それとも改善している？ — 」2016. 1. 14, 石川県政記念しいのき迎賓館, 40名.

## 市民公開講座

- (1) 野々市市 ののいち市民大学校 (講演) 早川和一, 最近のPM<sub>2.5</sub>問題について, 2014.7.25, 野々市市中央公民館, 40名.

## 公開シンポジウム講演

- (1) 日本臨床環境医学会 第23回日本臨床環境医学会学術集会シンポジウム「PM<sub>2.5</sub> — 対策と研究の最前線 — 」(講演) 早川和一, 鳥羽 陽, 唐 寧, 亀田貴之, 多環芳香族炭化水素類から見た東アジアのPM<sub>2.5</sub>, 2014. 6. 14-15, 京都.
- (2) 日本環境変異原学会 平成25年度公開シンポジウム「東アジア地域の環境汚染の現状とヒト健康への影響」(基調講演) 早川和一, 東アジア地域における汚染物質PAH類の発生と動態, 2013. 5. 25, 東京.

# 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

## S1. 大気中多環芳香族炭化水素(PAH)及びニトロ多環芳香族炭化水素(NPAH)

- 日本, 中国, 韓国, ロシアとの18年間調査から, 極東アジア都市の発生分布図を作成
- 中国の都市のPAH, NPAH濃度は極めて高く, 冬の石炭暖房が主要因
- 中国発生PAH, NPAHの一部は我が国に長距離輸送, 能登半島への飛来量は減少傾向

## S2. 日本海及び周辺海のPAHs及びPOPs

- 8年間の継続調査から, PAH分布図を作成し, 変化把握
- 日本海のPAHの汚染レベルは減少傾向
- 日本海対馬海峡及び黄海にPOPsの高濃度域

## S3. NPAHsの二次反応

- 黄砂大気中で強毒性のNPAHsを二次生成

## S4. PAH動態シミュレーションモデル構築

- S1~S3の研究結果を総合し, 極東アジアにおけるPAH動態シミュレーションモデル構築
- 日本海へのPAH負荷経路では対馬海流由来と大気由来が大
- 大気由来のPAHの主要発生源は中国東北地方, 湿性降水物の寄与が大

## 環境政策への貢献

- 東アジア大気汚染の将来予測
- 日本海汚染の将来予測
- 環境汚染の国際モニタリングネットワークの基盤形成
- 汚染防止のための国際・国内政策提言