

(2) 調査・事例

1) 指定薬物の分析方法の検討	37
2) 遺伝子検査法を用いた水産物鑑別検査体制の確立に向けた基礎的研究	41
3) 大分及び久住地域における乾性沈着物中のイオン成分の特性について（2013～2015年度）	46
4) 大分県における微小粒子状物質成分の調査（2015年度）	55

指定薬物の分析方法の検討

高橋 尚敬*¹、橋口 祥子*²、今村 洋貴、衛藤 加奈子、嶋崎 みゆき、長谷川 昭生

Studies on Analysis for Designated Substance (Shitei-Yakubutsu)

Naotaka Takahashi, Shoko Hashiguchi, Hirotaka Imamura, Kanako Eto,
Miyuki Shimazaki, Akio Hasegawa

Key Words：指定薬物 Shitei-Yakubutsu, ガスクロマトグラフィー質量分析 GC-MS

要 旨

指定薬物標準品を9種類、指定薬物類似品5種類、計14種類を使用し、GC-MSで一斉スクリーニングが行える測定条件を検討した。

GC-MSの測定結果から指定薬物標準品のピーク及びそのマススペクトルを確認することができた。

緑茶葉で添加回収試験（添加濃度50 μ g/mL）を実施し、前処理方法を検討した結果、良好な結果を得た。抽出は、フィンガーマッシャーを用いメタノールで行った。

指定薬物と類似した構造を持つ物質の標準品について、指定薬物と分離できるか検討した結果、同じ測定条件で分離することが可能であった。

はじめに

危険ドラッグの分析を行うには、まず、製品に指定薬物が含まれているかどうかを検査する必要がある。平成19年4月に「医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律（当時薬事法）」に指定薬物制度が導入され、当初、指定薬物として指定されたものはわずか31物質であったが、年々その数は増加し、平成27年8月末時点では2,300物質を超えている。そのため、分析に必要な指定薬物の標準品をすべて集めることは現実的に不可能であり、また、規制を受ければ、すぐにそれをすり抜けて新たなものが登場する際限のない「いたちごっこ」により、市場には成分さえ特定されていない危険ドラッグが出回り、標準品を入手することすら困難である。

現在は、規制強化により市場に出回る危険ドラッグは大幅に減少したものの、依然として危険ドラッグが関与していると思われる事件は後を絶たない。当センターでも危険ドラッグ対策に取り組むことができるよう、指定薬物の一斉スクリーニングを行う機器の測定条件の設定や、得られた結果から物質の推定を行う技術を得る必要がある。

*¹北部保健所豊後高田保健部、*²北部保健所

材料および方法

1 試料および試薬

試料は、市販の緑茶葉を用いた。

対象とした指定薬物の構造を図1に示す。JWH-081、A834735、QUCHIC、NNEI、 α -PBP piperidine analog、 α -PHP、 α -PVT、MDPPP及び α -PNP（いずれもCayman社製）を使用した（図1）。

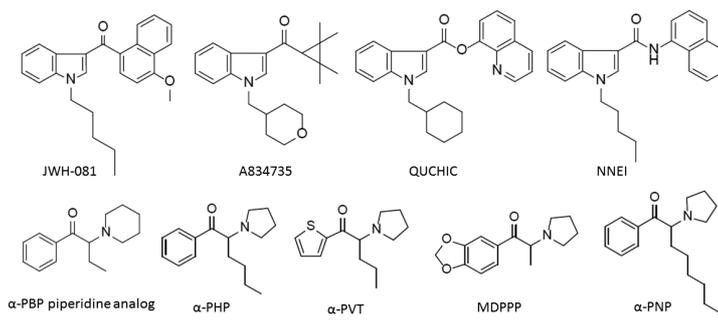


図1 標準品（9種類）の構造式

指定薬物類似品は、QUCHICの類似品としてQUCHIC 4hydroxyisoquinoline isomer及びQUCHIC 6hydroxyisoquinoline isomerを、JWH-081の類似品としてJWH-081 7methoxynaphthyl isomer、JWH-081 8methoxynaphthyl isomer及びJWH-081 4hydroxynaphthyl isomer（いずれもCayman社製）を使用した（図2及び図3）。

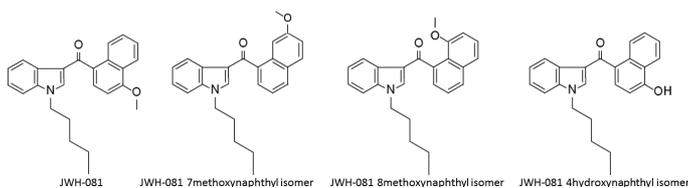


図2 JWH-081とその類似品

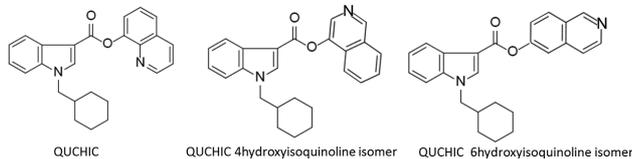


図3 QUCHICとその類似品

指定薬物標準品をメタノールに溶解し、100 μ g/mLの標準原液を調製した。また、混合標準原液と検量線用標準溶液の調製には、メタノールを使用した。

2 方法

2.1 装置と測定条件

測定機器はGC-MS (Agilent社製 GC部6890N, MS部5975MSD) を用いた。測定方法は以下のとおり。

カラム	Agilent J&W GC Columns HP - 5 MS(0.25mm i.d.×30m、膜厚0.25 μ m)
昇温条件	80 $^{\circ}$ C(3min)→20 $^{\circ}$ C/min(9.5min)→270 $^{\circ}$ C(10min)→12 $^{\circ}$ C/min(2.5min)→300 $^{\circ}$ C(15min)
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入量	2 μ L(パルスドスプリットレス)
キャリアーガス	He(コンスタントフローモード)
MSイオン源濃度	230 $^{\circ}$ C
イオン化法	Electron Ionization(EI)法
イオン化電圧	70eV
四重極温度	150 $^{\circ}$ C
測定モード	Scan及びSelective Ion Monitoring(SIM)モード

2.2 検量線の作成

検量線用標準溶液は、濃度が75、50、25、10 μ g/mLとなるようにメタノールを用いて調製した。

マトリックス検量線作成用に緑茶葉0.1gにメタノール10mLを加え超音波抽出を行う。得られた試験液を1mLずつ4つのバイアルに分注し窒素ガスで乾固させ、その後濃度75、50、25、10 μ g/mLの標準溶液を1mLずつ加え、マトリックス検量線用溶

液とし、ピーク面積法により検量線を作成した。

2.3 試料溶液の調製

緑茶葉0.01gをフィンガーマッシャーに秤り取り、混合標準液50 μ g/mLを1mL加え超音波抽出を行い、0.2 μ mフィルターでろ過したものを、試験溶液とした(図4)。

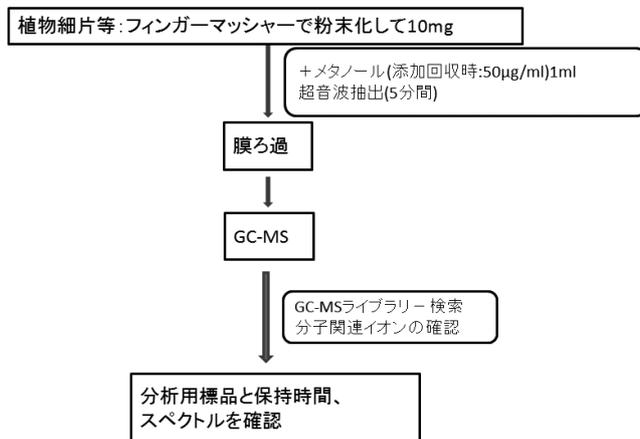


図4 試料溶液調製と測定の流れ

結 果

1 各指定薬物の推定について

各標準品のピークから文献どおりのマススペクトルを得ることができた。ただし、ピーク割れやテリング等を起こしているものがあり、同じピーク内でもマススペクトルをとる場所によってライブラリ検索結果が大きく変化するものがあった。

また、QUCHICとQUCHIC 4 hydroxyisoquinoline isomer及びQUCHIC 6 hydroxyisoquinoline isomerについて、保持時間が12.9min付近で、その分解生成物と思われるMethyl 1-(cyclohexylmethyl)-1H-indole-3-carboxylateのピークを観測した。これは、QUCHIC等3物質が試験溶液(メタノール溶液)中において不安定となり、分解が進んだものと考えられた(図5)。

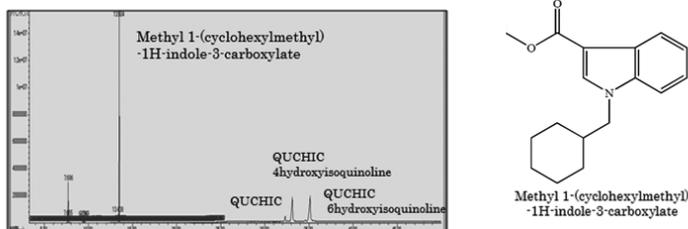


図5 Methyl 1-(cyclohexylmethyl)-1H-indole-3-carboxylateのクロマトグラム及び構造式

2 検量線について

すべての成分の検量線について直線性が得られた。

3 添加回収試験について

試料に対し、試料中の濃度が50µg/mLとなるように標準液を添加し、図4に示した方法で添加回収試験を行った。測定の結果、すべての物質において、回収率70%以上120%未満と良好であった。

4 指定薬物と指定薬物類似品の判別について

JWH-081とJWH-081 4 hydroxynaphthyl isomerについては分子量が異なるため、マススペクトルが異

なり判別可能であった。JWH-081とJWH-081 8 methoxynaphthyl isomerについてはマススペクトルの強度が異なり判別可能であった。JWH-081とJWH-081 7 methoxynaphthyl isomerについてはマススペクトルの強度が多少異なるが判別は難しい(図6-1)。しかし、保持時間が異なるため判別可能であった(図6-2)。

また、QUCHICとQUCHIC 4 hydroxyisoquinoline isomer及びQUCHIC 6 hydroxyisoquinoline isomerについてはマススペクトルが酷似していたが(図7-1)、保持時間が異なるため判別可能であった(図7-2)。

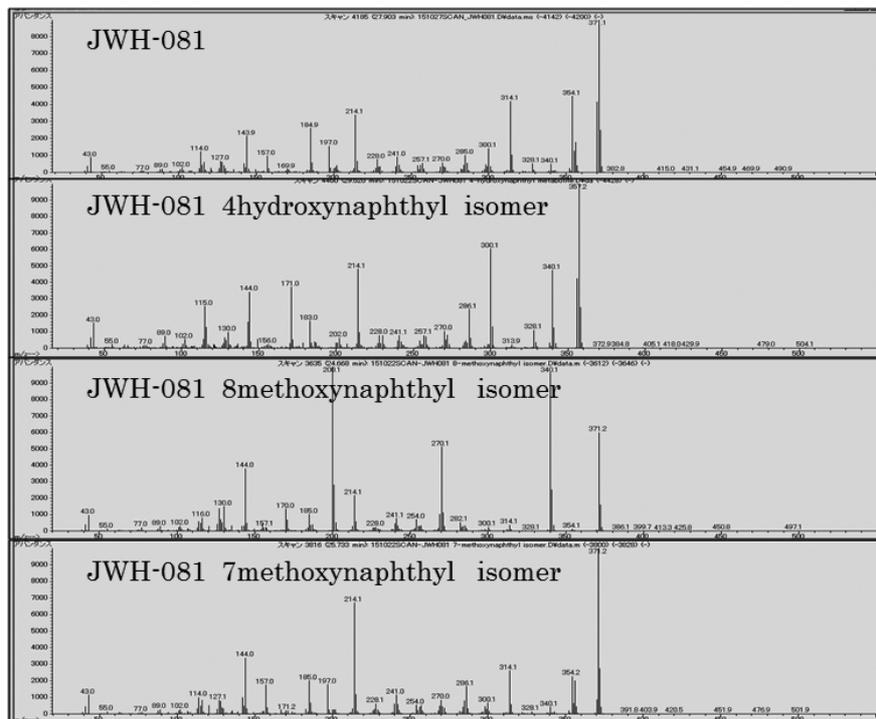


図6-1 JWH-081 及びその類似品のマススペクトル

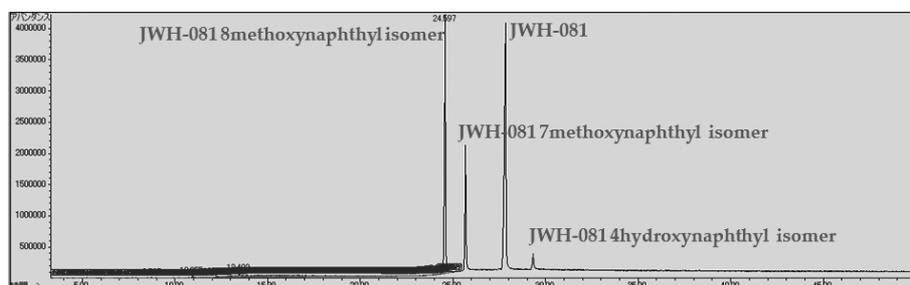


図6-2 JWH-081 及びその類似品のクロマトグラム

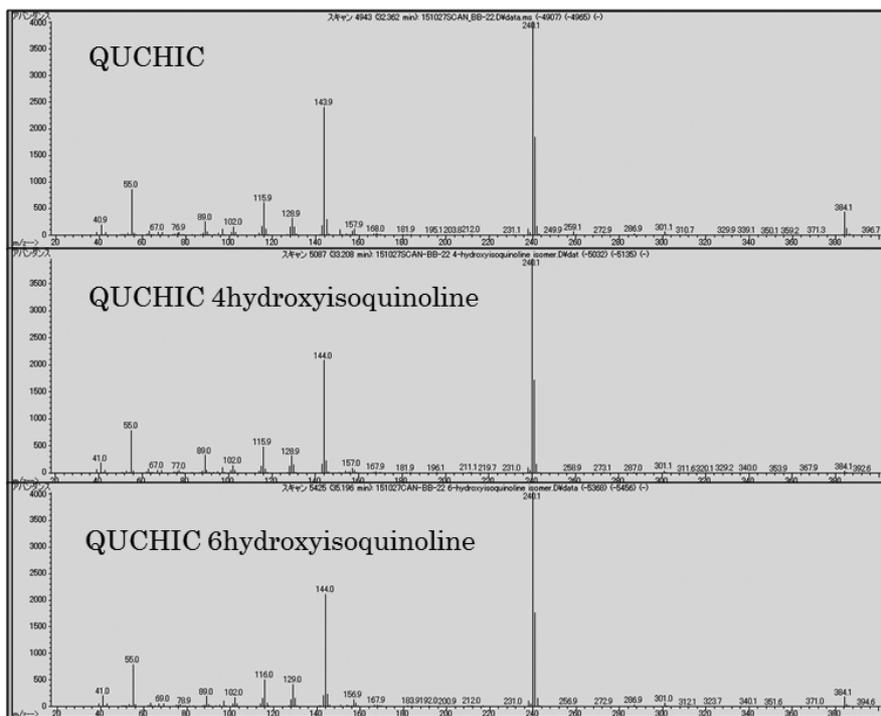


図7-1 QUCHIC及びその類似品のマススペクトル

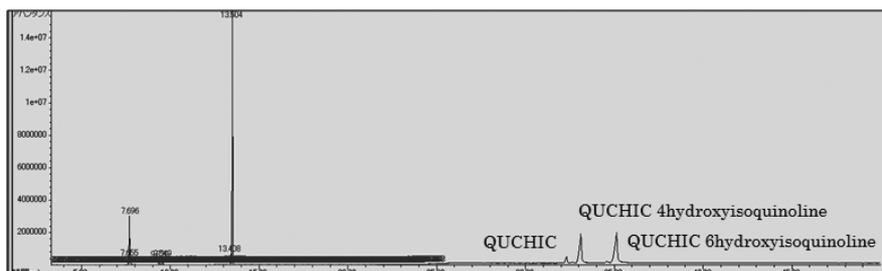


図7-2 QUCHIC及びその類似品のクロマトグラム

考 察

マススペクトルを取る際は同じピーク内に異なるパターンのスペクトルがないか確認するとともに、バックグラウンド補正を行っておく必要がある。特に α -PVT、 α -PBP piperidine analog、 α -PHP、MDPPP、 α -PNP等のカチノン系においては分子量が小さく、他のカチノン系の物質とスペクトルが似ているため特に注意が必要である。

QUCHIC及びその類似品はメタノールにより分解するため、用時調製が望ましいと考えられた。

指定薬物と指定薬物類似品について、今回測定した標準品では保持時間の確認を行うことで判別することが可能であった。そのため、当該薬物の判別を確実にを行うには、指定薬物類似品の標準品についても同時に測定することが最も有効だと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 平成19年5月21日付け薬食監麻第0521002号 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知「指定薬物の分析法」
- 2) 指定薬物等のLC/MS/MSによる一斉分析法の検討
氏家あけみ、岩嶋優衣、安永恵、石川順子：香川県環境保健研究センター所報 第12号, 61 - 65, (2013)
- 3) 違法ドラッグデータ閲覧システム 国立医薬品食品衛生研究所

遺伝子検査法を用いた水産物鑑別検査体制の確立に向けた基礎的研究

橋口 祥子*¹、二宮 健*²、高橋 尚敬*³、今村 洋貴、衛藤 加奈子、嶋崎 みゆき、長谷川 昭生

Basic Study to Establish a system for the Discrimination of Marine Products by PCR Method.

Shoko Hashiguchi, Takeshi Ninomiya, Naotaka Takahashi, Hirotaka Imamura,
Kanako Eto, Miyuki Shimazaki, Akio Hasegawa

Key words : PCR, 水産物 marine product, 魚種 fish species

要 旨

水産物による食中毒においては、魚体や調理食品の残品が少量で、原因魚種の形態学的鑑別が困難である場合が多いことから、魚種鑑別にPCR法を導入することを検討した。

その結果、ごく少量の残品や、通常喫食されずに廃棄される皮、ひれ等から、遺伝子の抽出及び増幅が可能であった。また、加工食品においても、遺伝子の抽出及び増幅が可能であった。

はじめに

自然毒による食中毒が、国内で例年100件前後発生している。中でも、水産物による食中毒は、水産資源が豊かな国内において散発している。大分県においても例外ではなく、平成26年度には2件の水産物による食中毒が発生した。これらの事例において、高速液体クロマトグラフ質量分析装置(LC-MS/MS)を用いて、テトロドトキシンを原因物質とする食中毒と断定することができたが、原因魚種の同定までには至らなかった。水産物による食中毒の場合、魚体や調理食品の残品が少量のため試料確保が困難であり、魚種の特定は患者からの聴き取りによることが多い。近年では、その交雑種の存在も確認されていることから一層の混迷を極めていく。

このことから、平成23年9月6日付け食安輸発0906第1号「輸入魚類加工品のフグ種鑑別検査法について」¹⁾(以下「通知法」)を参考に、水産物を原因食品とする食中毒において、少量の魚体もしくは調理食品の残品から、遺伝子検査法(以下PCR法)により、原因魚種の鑑別を行うことを検討したので、結果を報告する。

材料及び方法

1 材料

1.1 試料

各保健所から持ち込まれたトラフグ、モヨウフグ、ヒラメ、アンコウ、ハギ等の魚種を用いた。また、上記魚種を用いて、加工調理を行い、検査試料として用いた。さらに、食中毒事例において確保された味噌汁(以下「味噌汁」)を試料として用いた。

1.2 試薬

DNA抽出キットとして、DNeasy Blood & Tissue Kit (QIAGEN)、NucleoSpin Tissue、TaKaRa Taq (TaKaRaバイオ(株))を使用した。プライマーとして、アレルゲンチェッカー「動物共通」(オリエンタル酵母工業(株))、プライマー(TF16S-L2、LC16S-L2、16sbrH、16SarL、16SbrH)(シグマアルドリッチジャパン(株))を使用した。このほかに、PCR法及び電気泳動に必要なものとして、エタノール300(和光純薬工業(株))、100bpDNAラダー(TOYOBO(株))、E-Gel 2% Agarose-double comb(Thermo Fisher Scientific(株))、トラフグ属ポジティブコントロール、サバフグ属ポジティブコントロール(東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科生体物質科学研究室 石崎 松一郎先生より提供)を使用した。

*¹北部保健所、*²大分県立病院薬剤部、

*³北部保健所豊後高田保健部

1.3 装置

サーマルサイクラーは、PC808(アステック(株))を、電気泳動装置としてE-Gel電気泳動システム(Thermo Fisher Scientific(株))を、イメージング機器としてGel Doc 2000(BIO RAD(株))を使用した。

2 方法

2.1 精製操作(除脂質)の検討

通知法では、油と脂質を多量に含む場合は、あら

かじめクロロホルム/メタノール/水(1:2:0.8)溶液で、一昼夜脱脂する作業を行うことを推奨している。魚類の肝臓は、油分を多く含むことが知られており、脱脂処理を行うことが推奨される試料である。しかし、PCR法は定量性がなく、食中毒発生を想定している本調査研究は、迅速性を求められることから、脱脂処理を行わず、遺伝子の抽出及び増幅が可能かどうかの検討を行った(図1)。

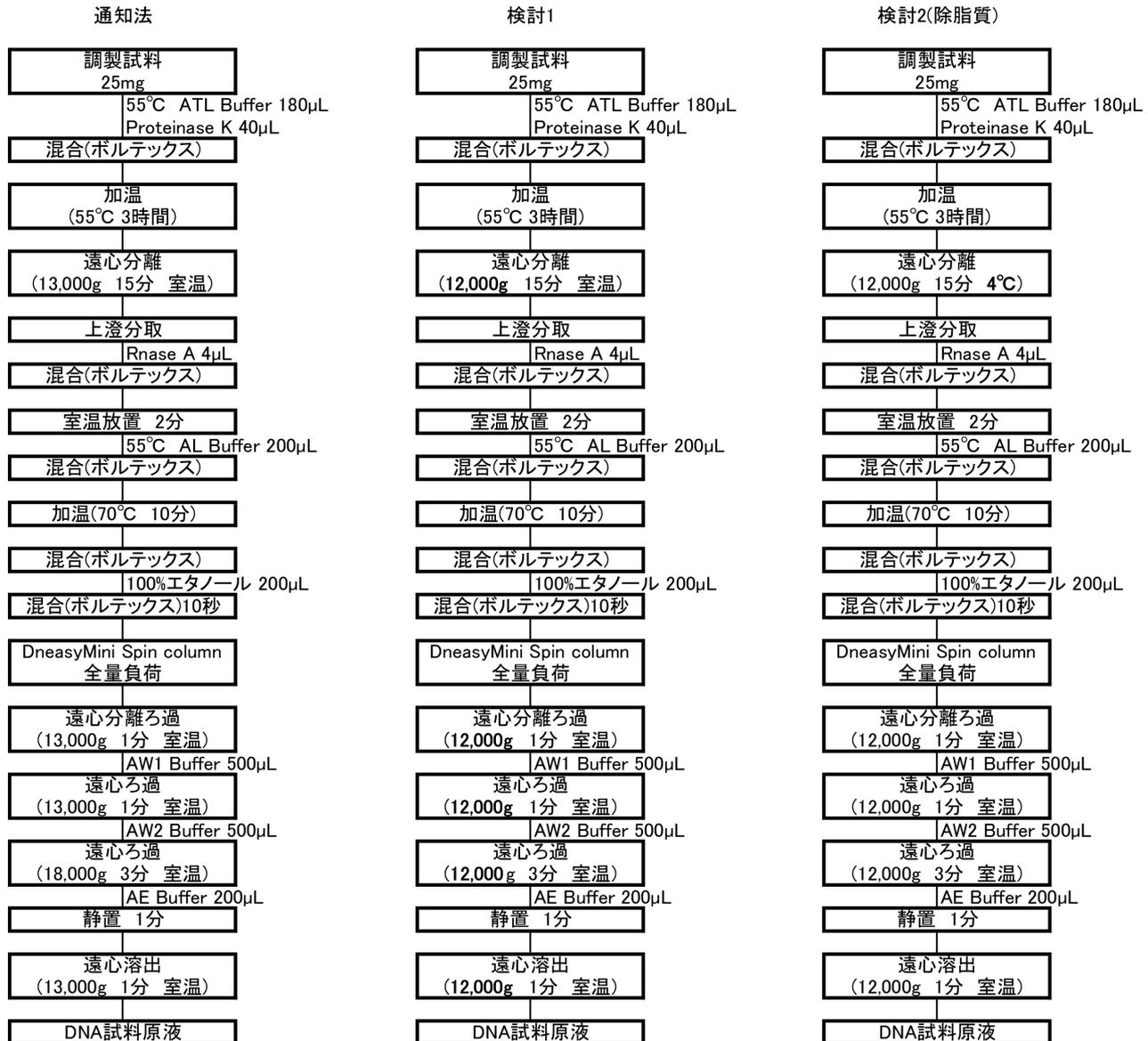


図1 通知法と検討法の比較(フロー)

2.2 遺伝子抽出試薬の検討

通知法では、QIAGEN DNeasy Blood & Tissue Kitを用いることが記載されているが、TaKaRa NucleoSpin Tissueを用いても、同等の結果が得られるかどうかの検討を行った。

2.3 食品からの抽出の検討

残品として採取される可能性があるものについて、以下のことを検討した。

2.3.1 魚種及び部位の検討

食中毒発生時に、残品として残っている可能性が高い部位として、皮、ひれ、骨などが考えられることから、トラフグについては、筋肉、肝臓、皮、ひれ、骨を用いた。その他の魚種については、ヒラメ、アンコウ、ハギ(いずれも肝臓)及びモヨウフグ(筋肉)を用いた。これらの魚種及び部位で、検出が可能かどうか検討を行った(表1)。

表1 検討に用いた試料(魚種及び部位の検討)

魚種	部位
トラフグ	筋肉
トラフグ	肝臓
トラフグ	皮
トラフグ	ひれ
トラフグ	骨
ヒラメ	肝臓
ハギ	肝臓
アンコウ	肝臓
モヨウフグ(推定)	筋肉

2.3.2 加工食品の検討

乾燥、温度、塩、油脂及び混合等の操作が、抽出及び増幅に影響を与えないか確認を行った。先に行った部位の検討で、トラフグ属であることが証明されたトラフグ筋肉及び肝臓を用いて調理をした。加熱等の条件はボイル10分(100℃)、唐揚げ15分(約180℃)で行った。混合はトラフグの肝臓及びヒラメの肝臓を1:4の割合で混合した。(表2)

表2 検討に用いた試料(加工食品の検討)

加工方法等		検討事項	
ふぐ稚魚(全身)		乾燥・塩等の影響	
トラフグ	筋肉	ボイル	温度による影響(100℃)
		ボイル後煮汁	ボイル後の濁った煮汁
		唐揚げ(シリコン油)	温度及び油の影響(100℃越え・脱脂処理の必要性)
		唐揚げ(ラード)	温度、油及び油の種類の影響(100℃越え・脱脂処理の必要性)
	肝臓	混合物	ヒラメの肝臓との混合

2.3.3 実試料による検討

味噌汁を用いて、身、残渣、汁及び骨から実際に検出が可能かどうかの検討を行った。試料は味噌汁の液体がゼリー状に固まっていたため、60℃の水浴で溶かした。身は、骨についた状態のものをそぎ落として試料とした。残渣及び汁は、ろ紙No.2を用い

てろ過を行い、ろ液を汁、ろ紙上に残った固形物を残渣として試料とした。骨は、未使用の歯ブラシと滅菌水を用いて身をそぎ落とし、包丁で割り、試料とした。(表3)

表3 検討に用いた試料(実試料)

加工方法	検討事項
味噌汁(身)	温度と塩等の調味料による影響
味噌汁(残渣)	ろ紙に残存した汁の残渣
味噌汁(汁)	ろ紙によりろ過した汁
味噌汁(骨)	身を除去した骨

結 果

1 精製操作(除脂質)

脱脂処理を行わずに、図1検討1の方法により肝臓から抽出増幅が可能であった。しかし、バンドが薄いことから、脂質が遺伝子の抽出等に影響を及ぼしている可能性がある。このことから、高速遠心機の温度を室温から4℃に下げることにより、油脂が固まり、脂質の除去効果が得られないか検討を行った(図1検討2(除脂質))。その結果、遠心分離後に液中を浮遊する脂質が、液面で淡黄色に固まっていた。この操作により得られた上澄み液を用いてPCR及び電気泳動を行った結果、鮮明なバンドを検出することに成功した(図2)。

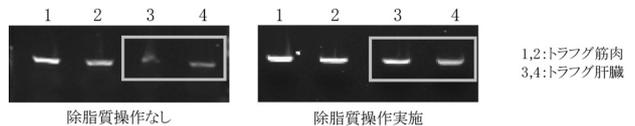


図2 除脂質操作の検討結果(フグ種検出用プライマー使用)

2 遺伝子抽出試薬

QIAGEN DNeasy Blood & Tissue Kit、TaKaRa NucleoSpin Tissueの両キットとも同様に遺伝子の抽出ができていた。

3 食品からの抽出

3.1 魚種及び部位

トラフグの筋肉、肝臓、皮、ひれ、骨の全てからトラフグ属のバンドが検出された(図3)。

ヒラメ、アンコウ、ハギ(いずれも肝臓)及びモヨウフグ(筋肉)の4種類の検体からは、フグ種検出用プライマーにより、バンドは検出されなかった。一方で動物共通プライマーによりバンドが検出された。

このことから、今回使用したフグ種検出用のプライマーが非常に選択性の高いものであること、抽出

及び増幅が部位及び魚種に影響されないことが分かった。

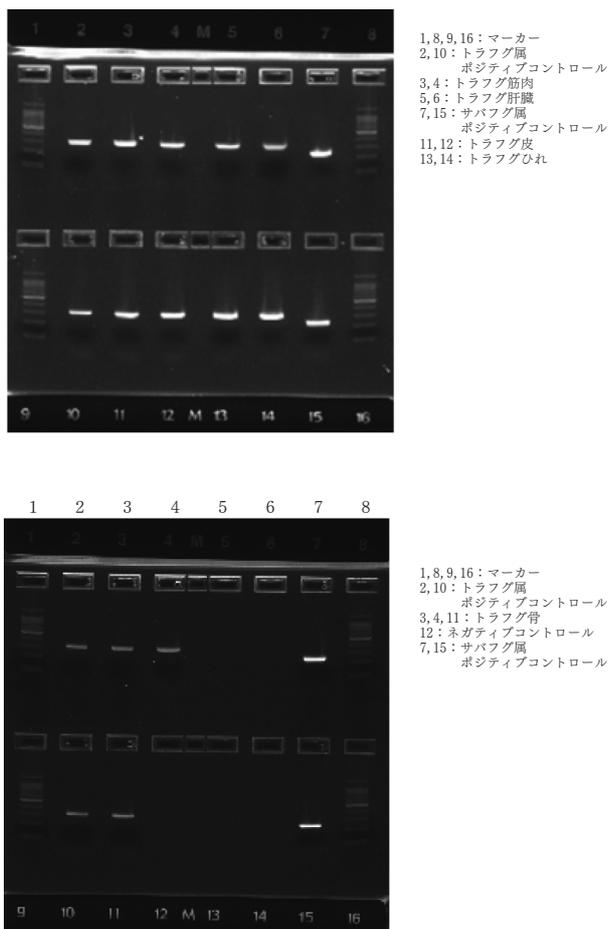


図3 部位の検討結果 (フグ種検出用プライマー使用)

3.2 加工食品の検討

筋肉をボイルした煮汁からは遺伝子の増幅が認められなかったが、その他の試料からは、全てトラフグ属又はサバフグ属と同じ大きさのバンドが検出された(図4)。煮汁からは動物共通のプライマーを用いても遺伝子の増幅確認ができなかったことから、短時間のゆで汁は検査検体として不適であると判断した。

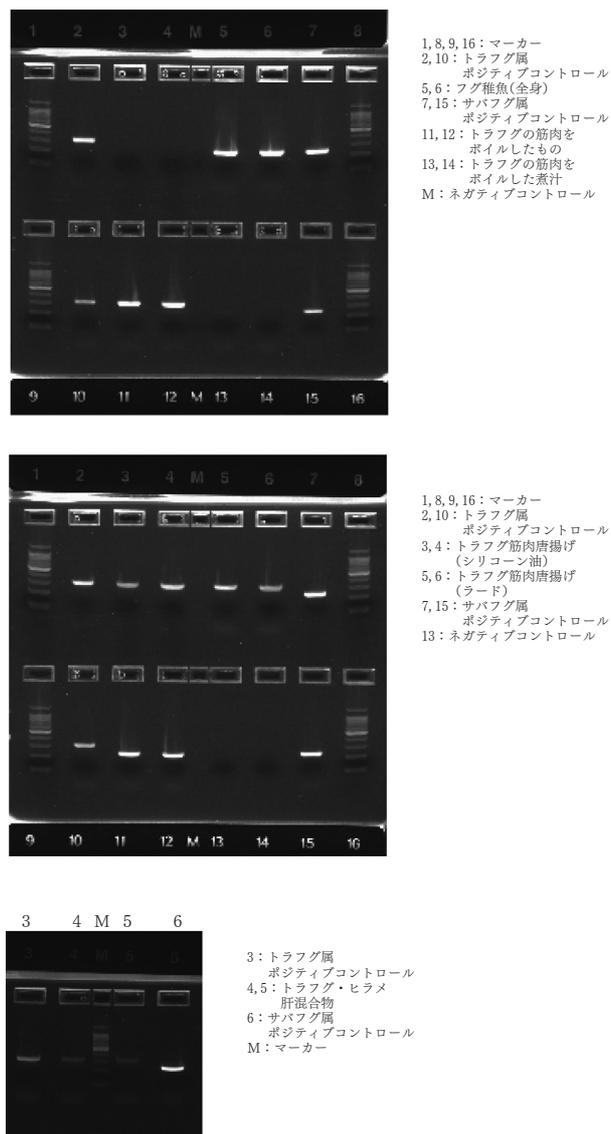


図4 加工食品の検討結果(フグ種検出用プライマー使用)

3.3 実試料による検討

身、残渣、汁及び骨の全ての検体から動物共通プライマーを用いて増幅が見られた。長時間煮込んだ場合、汁からも検出可能であることが示唆された。また、フグ種検出用のプライマーを用いて、トラフグ属の遺伝子増幅が見られた。(図5)

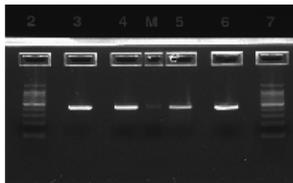
このことから、味噌汁に入れられた魚がトラフグ属である可能性が高いことが分かった。

謝 辞

本調査研究を行うにあたり、遺伝子検査研修を受け入れていただきました、国立医薬品食品衛生研究所 食品衛生管理部 第二室 大城 直雅 室長、トラフグ属及びサバフグ属のポジティブコントロールの提供をいただきました東京海洋大学海洋科学部 食品生産科学科生体物質科学研究室 石崎 松一郎 先生、試料を提供していただきました、大分県東部保健所及び南部保健所食品衛生監視機動班の皆様には厚く御礼を申し上げます。

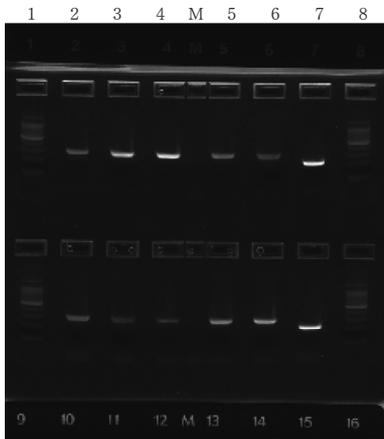
参 考 文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課 輸入食品安全対策室長通知：食安輸発0906第1号，輸入魚類加工品のフグ種鑑別検査法について，平成23年9月6日(2011)



動物共通プライマー使用

2,7: マーカー
3: 味噌汁(身)
4: 味噌汁(残渣)
5: 味噌汁(汁)
6: 味噌汁(骨)
M: 動物共通
ポジティブコントロール



フグ種検出用プライマー使用

1, 8, 9, 16: マーカー
2, 10: トラフグ属
ポジティブコントロール
3, 4: 味噌汁(身)
5, 6: 味噌汁(残渣)
7, 15: サバフグ属
ポジティブコントロール
11, 12: 味噌汁(汁)
13, 14: 味噌汁(骨)
M: ネガティブコントロール

図5 味噌汁からの抽出結果

考 察

今回検討を行った結果、食品残品として残存の可能性が高い、骨やひれからの抽出及び増幅に成功した。また肝臓及び加工食品においても、除脂質を行わずに抽出及び増幅が可能であった。味噌汁のような加工食品においても、抽出及び増幅が可能であった。機器分析及びマウスアッセイでは試料が不足することが多いが、本検査方法では25mg程度の少量で検出が可能であり、機器分析と併せて検査を行うことにより、これまでの原因物質のみの検査ではなく、原因魚種を特定する検査法として有用であると考える。

また、機器分析及びマウスアッセイで検出が困難な場合であっても、原因特定の一助となると考える。

データ数が少ないため、今後もデータの蓄積と他の研究所との連携による情報の蓄積を継続していきたい。

大分及び久住地域における乾性沈着中のイオン成分の特性について (2013~2015年度)

岡本 英子、松田 貴志、安東 大悟^{*1}、伊東 達也

Properties of Ionic Component in the Dry Deposition in Oita Area and Kuju Area (2013~2015)

Eiko Okamoto, Takashi Matsuda, Daigo Ando, Tatsuya Ito

Key Words : 乾性沈着 dry deposition, フィルターパック法 filter pack method, 粒子状物質 particulate

要 旨

アジア地域からの汚染物質の移流状況を調査するために、本県では竹田市久住町で2011年から、大分市で2013年から乾性沈着物の調査を始めた。汚染物質の移流イベントと考えられている黄砂や煙霧が観測された期間は、カルシウムイオンや硫酸イオンが通常よりも高濃度に検出されており、本県が越境移流の影響を受けていることが示唆された。また、阿蘇山で噴火が観測された期間は、久住町で二酸化硫黄が高濃度に検出されており、火山活動の影響を受けたものと推察された。

はじめに

近年、東アジア地域の急速な経済成長に伴い大気汚染物質の排出量が増加している。こうした中、季節風の影響により、東アジア地域で排出された汚染物質が日本へ移流し健康被害等を引き起こすものと懸念されている。一般に、東アジア地域の汚染物質は、黄砂や煙霧とともに日本に移流すると考えられており、本県は東アジア地域に比較的近い位置にあるため、汚染の影響を受けやすいと推察される。

本調査は、日本全域における大気汚染物質濃度及びその沈着量の把握を目的として実施している全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会の酸性雨全国調査に参加したもので、2013~2015年度の3年間に県内2地点で測定した乾性沈着物調査結果についてまとめたので報告する。

調 査 方 法

1 調査期間

2013年度：2013年3月25日~2014年4月7日
2014年度：2014年4月7日~2015年4月6日
2015年度：2015年4月6日~2016年4月4日

2 調査地点

大分市：大分市高江西2-8 大分県衛生環境研究センター

北緯33° 09' 東経131° 36' 標高約90m

大分市は、約47万人の人口を抱える県下随一の都市である。北部には臨海工業地帯（当センターから北北東に約14km）があり、鉄鋼や石油化学等の工場が立地している。

当センターは、市の中心から南約10kmに位置している。周囲は閑静な住宅地域である。

久住町：竹田市久住町大字久住平木 国設大分久住酸性雨測定所

北緯33° 02' 東経131° 15' 標高約800m

久住町は、九州のほぼ中央部に位置し、北部一帯は久住山を中心とするくじゅう火山群が占め、南に久住高原が広がっている。久住山の北西斜面には硫黄山、南西には阿蘇山があり、少量の火山性ガスを噴出している。

当測定所は久住山の南麓にあり、周囲には牧草地帯が広がり、キャンプ場などの保養施設がある。約30m南方に国道442号が通っているが、交通量はあまり多くない。

^{*1}生活環境部公園・生活排水課

3 試料採取方法及び分析方法

4段式フィルターパック法により、大気中の粒子状物質及びガス状物質を毎分1Lの流速でろ紙上に捕集した。ろ紙は、粒子状物質捕集用として1段目にPTFEろ紙を、ガス状物質捕集用ろ紙として2段目に硝酸ガス（以下「 HNO_3 」という。）を主に捕集するポリアミドろ紙、3段目に二酸化硫黄ガス（以下「 SO_2 」という。）及び塩化水素ガス（以下「 HCl 」という。）を捕集する6%炭酸カリウム、2%グリセリン水溶液含浸セルロースろ紙、4段目にアンモニアガス（以下「 NH_3 」という。）を捕集する5%リン酸、2%グリセリン水溶液含浸セルロースろ紙を使用した。それぞれ超純水または過酸化水素水中に抽出したのち、イオンクロマトグラフを用いて測定した。測定対象成分は、硫酸イオン（以下「 SO_4^{2-} 」という。）、塩化物イオン（以下「 Cl^- 」という。）、硝酸イオン（以下「 NO_3^- 」という。）、アンモニウムイオン（以下「 NH_4^+ 」という。）、ナトリウムイオン（以下「 Na^+ 」という。）、カリウムイオン（以下「 K^+ 」という。）、カルシウムイオン（以下「 Ca^{2+} 」という。）及びマグネシウムイオン（以下「 Mg^{2+} 」という。）の8成分である。イオン成分のうち、粒子状物質は(p)、ガス状物質は(g)と表す。

採取期間は原則2週間とし、月平均値は採取期間の重み付けを行った。

四季は、3~5月を春季、6~8月を夏季、9~11月を秋季、12~2月を冬季と分類した。

結 果

1 粒子状物質の成分濃度

粒子状物質の濃度を表1に示した。表1における非海塩性成分(nss-: non sea salt)とは各成分の測定値から海塩由来成分量を差し引いた値である。¹⁾また、3年間の成分濃度の平均値を図1に示し、その季節変化を図2に示した。

3年間の平均値は、両地点とも NH_4^+ (p)濃度が最も高く、次いでnss- SO_4^{2-} (p)濃度が高かった。

nss- SO_4^{2-} (p)、 Na^+ (p)、 K^+ (p)及び NH_4^+ (p)濃度は、大分市の方が高かった。

NO_3^- (p)、 Cl^- (p)、nss- Ca^{2+} (p)、及び Mg^{2+} (p)濃度は、両地点でほとんど差はなかった。

季節変化は、ほとんどの成分において、春季が最も高く、夏季に減少し、秋季から春季にかけて上昇する傾向にあった。

2 ガス状物質の成分濃度

ガス状物質の濃度を表2に示した。また、3年間の成分濃度の平均値を図3に示し、その季節変化を図4に示した。

3年間の平均値は、両地点とも SO_2 (g)濃度が最も高く、次いで NH_3 (g)濃度が高かった。

SO_2 (g)濃度は、久住町の方が高く、 HNO_3 (g)、 HCl (g)及び NH_3 (g)濃度は、大分市の方が高かった。

季節変化は、 SO_2 (g)及び NH_3 (g)が春季と夏季に高く、秋季から冬季にかけて減少する傾向にあった。 HCl (g)は秋季に高い傾向にあった。

3 粒子状物質+ガス状物質の成分濃度

全硫酸(nss- SO_4^{2-} (p)+ SO_2 (g))、全硝酸(NO_3^- (p)+ HNO_3 (g))、全塩化物(Cl^- + HCl (g))、全アンモニア(NH_4^+ (p)+ NH_3 (g))濃度を表2に示した。また、3年間の成分濃度の平均値を図5に示し、その季節変化を図6に示した。

粒子化率は、「(粒子状成分濃度)/(粒子状及びガス状成分の総濃度)×100」として求め、その季節変化を図7に示した。

3年間の平均値は、大分市では全アンモニア濃度が高く、次いで全硫酸濃度が高かった。久住町では全硫酸濃度と全アンモニア濃度がほぼ同じであった。

全硫酸濃度及び全アンモニア濃度は、秋季から冬季にかけて低く、春季に高くなる傾向にあった。全硝酸濃度及び全塩化物濃度は、夏季に低く、冬季から春季にかけて上昇する傾向にあった。

全硝酸及び全アンモニアの粒子化率は、夏季に低く、冬季に高くなる傾向にあった。全塩化物の粒子化率は、冬季のみ高くなる傾向にあった。全硫酸の粒子化率の季節変化は明確ではなかった。

4 黄砂及び煙霧現象との関係について

nss- Ca^{2+} (p)濃度は両地点で2014年5月が最も高く、2014年5月26日から同月31日に大分市において黄砂を観測²⁾していることから、黄砂の主成分である炭酸カルシウムの影響が示唆された。

また過去の調査³⁾で、久住町でnss- SO_4^{2-} (p)濃度が最高濃度を示した2013年5月20日から同年6月3日の試料の期間では、2013年5月21日から同月24日に大分市において煙霧が観測⁴⁾されており、気塊の移動状況を米国海洋大気庁の提供する後方流跡線データ⁵⁾により解析を行った結果、煙霧の気塊は、大陸

上空を通過し久住町に到達していることがわかっている。

汚染物質の移流イベントと考えられている黄砂や煙霧が観測された期間で、 $nss-Ca^{2+}(p)$ や $nss-SO_4^{2-}(p)$ が高濃度に検出されたことから、本県が越境移流の影響を受けていることが示唆された。

5 火山の影響について

$SO_2(g)$ 濃度の3年平均値は、大分市より久住町の方が高かった。調査地点から南西約23kmに阿蘇山があることから火山活動の影響の有無を調べるため、黄砂や煙霧の観測日以外で $SO_2(g)$ 濃度が高い値を示した2014年11月4日から同年12月1日の試料期間について解析を行った。

阿蘇山は2014年11月25日に中岳第一火口で小規模な噴火が発生しており、この噴火による降灰は、同火口から東側約30kmの竹田市でも確認されている。⁶⁾

阿蘇山の火山ガス(SO_2)の放出量は、2013年9月19日まで1日あたり平均300から700トンの間を推移していたが、同年9月25日からは1日あたり平均300から2600トンと多い状態になっており、噴火のあった2014年11月は最大3300トンが観測⁷⁾されている。

2014年11月4日から同年12月1日の風向を図8に示した。久住町で西の風、阿蘇山⁸⁾で南西の風が優位だったことから、阿蘇山の火山活動の影響を受けたと推察された。

参 考 文 献

- 1) 国立環境研協議会酸性雨調査研究部会：全国環境研会誌, 35(3), 2010
- 2) 気象庁：黄砂 黄砂観測日および観測地点の表と観測地点の図 (2013年~2016年)
- 3) 松田貴志 他：「久住地域における乾性沈着物中のイオン成分の特性について (2011~2013年度)」, 大分県衛生環境研究センター年報, 41, 40-49 (2013)
- 4) 大分地方气象台：大分県気象月報 (2013年3月~2016年4月)
- 5) 米国海洋大気庁：NOAA (U.S.A) HYSPLIT MODEL
- 6) 気象庁：火山活動解説資料 (阿蘇山) 平成26年 (2014年) 11月25日
- 7) 気象庁：阿蘇山火山防災連絡事務所
- 8) 気象庁：過去の気象データ検索(地点：阿蘇山)

表1 粒子状物質の測定結果

地点名	年度	月	試料採取開始日	試料採取終了日	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
大分市	2013	4月	3月25日	5月7日	58.9	23.7	2.2	19.9	4.2	8.2	4.1	117.9
		5月	5月7日	6月3日	98.1	18.3	2.5	21.7	4.7	8.7	4.1	160.6
		6月	6月3日	7月1日	18.8	1.8	0.7	4.4	1.7	0.6	0.7	41.9
		7月	7月1日	7月29日	37.7	4.7	0.8	12.9	1.8	1.6	1.6	75.0
		8月	7月29日	8月27日	1.7	0.4	0.2	1.0	0.1	0.0	0.1	3.8
		9月	8月27日	10月7日	22.4	4.3	7.4	15.2	1.2	0.7	1.8	35.0
		10月	10月7日	11月5日	57.4	16.5	3.3	24.3	4.2	4.7	3.5	93.7
		11月	11月5日	12月2日	43.3	17.8	8.2	23.4	4.0	5.0	3.4	81.4
		12月	12月2日	12月26日	52.1	25.4	10.1	23.7	4.4	3.8	3.3	113.3
		1月	12月26日	1月27日	62.9	47.0	11.8	29.3	6.0	9.8	4.5	117.9
		2月	1月27日	2月24日	48.9	27.6	12.9	29.6	4.9	5.3	4.0	99.2
		3月	2月24日	4月7日	57.2	29.3	3.8	19.3	4.6	6.9	3.3	115.3
	2014	4月	4月7日	5月7日	55.6	24.5	4.3	21.1	4.8	8.8	3.9	90.6
		5月	5月7日	6月2日	111.5	26.9	0.2	21.1	7.6	27.2	8.5	160.8
		6月	6月2日	6月30日	69.7	6.6	0.2	7.2	3.0	2.9	1.7	120.6
		7月	6月30日	7月28日	75.2	7.0	1.2	18.3	3.3	3.6	2.7	102.2
		8月	7月28日	8月25日	40.8	5.7	4.1	14.8	2.3	1.5	2.2	59.8
		9月	8月25日	10月6日	42.6	9.3	0.0	10.8	2.9	4.0	1.7	65.5
		10月	10月6日	11月4日	35.3	17.2	5.7	31.0	3.5	2.7	4.4	51.5
		11月	11月4日	12月1日	43.3	14.0	2.1	15.8	3.0	2.8	2.3	83.2
		12月	12月1日	12月26日	36.5	19.5	5.8	23.2	2.5	2.5	2.8	73.9
		1月	12月26日	1月26日	39.6	34.9	7.4	23.7	3.0	5.0	3.7	77.2
		2月	1月26日	2月23日	43.0	33.0	7.0	22.4	3.3	4.5	3.6	81.6
		3月	2月23日	4月6日	53.2	34.0	4.1	20.0	3.1	8.6	3.8	97.3
	2015	4月	4月6日	5月7日	36.8	16.4	1.5	16.2	2.4	5.7	2.8	55.1
		5月	5月7日	6月1日	30.9	8.5	1.8	4.4	2.1	3.8	1.3	50.3
		6月	6月1日	6月29日	48.4	6.9	1.8	5.4	3.4	2.9	1.3	79.3
		7月	6月29日	7月27日	47.6	7.4	4.4	13.8	3.1	1.8	1.9	73.3
		8月	7月27日	9月7日	75.6	7.0	0.7	13.3	3.2	3.1	2.3	118.8
		9月	9月7日	10月5日	37.5	21.2	6.4	27.1	3.6	4.4	4.0	50.5
		10月	10月5日	11月2日	59.6	30.3	4.8	29.3	5.4	9.1	5.1	91.6
		11月	11月2日	11月30日	-	-	-	-	-	-	-	-
		12月	11月30日	12月28日	-	-	-	-	-	-	-	-
		1月	12月28日	1月27日	32.6	17.7	2.1	11.9	2.5	1.9	1.8	66.4
		2月	1月27日	3月7日	44.0	35.6	6.3	22.3	4.7	6.0	4.0	86.9
		3月	3月7日	4月4日	86.8	74.3	9.1	48.8	6.2	16.2	8.2	168.2
3年平均値				50.2	19.8	4.3	19.0	3.6	5.4	3.2	87.0	

地点名	年	月	試料採取開始日	試料採取終了日	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
久住町	2013	4月	3月25日	5月7日	48.3	23.2	2.1	13.3	3.2	12.3	3.5	85.1
		5月	5月7日	6月3日	97.0	18.5	3.9	20.7	5.4	14.6	5.1	148.4
		6月	6月3日	7月1日	21.7	1.3	0.4	6.4	1.2	0.7	0.8	49.4
		7月	7月1日	7月29日	8.3	0.8	1.9	6.0	0.4	0.2	0.6	13.9
		8月	7月29日	8月26日	-	-	-	-	-	-	-	-
		9月	8月26日	10月7日	50.4	19.7	4.6	37.5	3.8	3.1	4.4	69.2
		10月	10月7日	11月5日	60.0	33.0	11.6	30.2	4.2	4.7	4.3	115.0
		11月	11月5日	12月2日	32.9	20.1	10.6	21.0	2.7	4.7	3.2	62.2
		12月	12月2日	12月26日	30.6	24.7	12.0	18.5	2.8	3.2	2.5	72.4
		1月	12月26日	1月27日	52.6	55.4	14.1	27.3	5.3	12.1	4.5	112.7
		2月	1月27日	2月24日	25.8	14.7	2.3	10.0	2.7	3.0	1.7	52.1
		3月	2月24日	4月7日	41.2	18.1	3.9	13.0	3.4	7.1	3.3	92.8
	2014	4月	4月7日	5月7日	43.3	17.0	1.2	11.3	3.1	6.5	2.7	71.4
		5月	5月7日	6月2日	62.4	19.8	3.1	11.5	4.2	18.0	5.1	91.4
		6月	6月2日	6月30日	49.2	5.5	0.0	1.7	1.2	1.4	0.8	90.7
		7月	6月30日	7月28日	-	-	-	-	-	-	-	-
		8月	7月28日	8月25日	-	-	-	-	-	-	-	-
		9月	8月25日	10月6日	17.4	5.0	1.0	4.2	0.8	0.9	0.6	27.4
		10月	10月6日	11月4日	36.9	17.2	10.6	29.0	2.7	2.7	4.0	60.4
		11月	11月4日	12月1日	24.0	5.7	1.6	7.0	0.8	1.4	1.0	47.3
		12月	12月1日	12月26日	37.1	20.6	4.0	21.4	1.9	2.5	2.8	74.7
		1月	12月26日	1月26日	25.9	25.9	3.7	14.1	2.0	3.8	2.4	55.4
		2月	1月26日	2月23日	48.1	40.1	5.6	20.1	2.8	4.6	3.4	102.0
		3月	2月23日	4月6日	47.1	29.6	7.0	18.0	2.9	10.9	4.2	80.6
	2015	4月	4月6日	5月7日	41.4	11.0	2.0	11.5	2.1	6.7	2.8	58.4
		5月	5月7日	6月1日	49.3	10.9	0.8	9.3	2.7	5.8	2.2	79.0
		6月	6月1日	6月29日	27.5	5.1	2.0	2.4	2.1	4.8	1.0	44.7
		7月	6月29日	7月27日	25.6	2.6	4.0	11.1	1.5	0.7	1.5	39.0
		8月	7月27日	9月7日	54.7	4.4	1.4	9.1	2.1	2.7	1.7	86.8
		9月	9月7日	10月5日	39.6	13.6	3.7	15.5	2.7	3.5	2.6	63.2
		10月	10月5日	11月2日	40.6	25.0	4.6	19.1	3.3	7.0	3.7	65.0
		11月	11月2日	11月30日	20.1	9.1	2.5	12.6	1.3	1.1	1.7	30.7
		12月	11月30日	12月28日	32.4	27.7	5.2	19.2	2.0	2.9	2.8	68.1
		1月	12月28日	1月27日	29.0	23.1	2.0	8.8	2.1	1.4	1.4	69.7
		2月	1月27日	3月7日	40.7	39.0	5.3	16.8	3.9	8.3	4.1	85.9
		3月	3月7日	4月4日	47.4	45.0	6.0	16.5	3.6	7.4	3.4	105.6
3年平均値				39.7	19.2	4.4	15.0	2.6	5.2	2.7	71.8	

-は欠測

表2 ガス状物質及び粒子状物質+ガス状物質の測定結果

地点名	年度	月	試料採取 開始日	試料採取 終了日	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃	全硫酸	全硝酸	全塩化物	全アンモニア
大分市	2013	4月	3月25日	5月7日	28.0	93.1	26.1	65.9	152.0	51.7	28.3	183.8
		5月	5月7日	6月3日	42.5	107.4	15.7	85.8	205.6	60.8	18.2	246.4
		6月	6月3日	7月1日	17.8	97.7	8.8	84.6	116.4	19.6	9.5	126.5
		7月	7月1日	7月29日	14.4	48.2	9.9	35.6	85.9	19.1	10.7	110.6
		8月	7月29日	8月27日	0.2	98.9	20.5	130.3	100.7	0.6	20.8	134.1
		9月	8月27日	10月7日	8.0	152.8	29.0	36.7	175.2	12.3	36.4	71.7
		10月	10月7日	11月5日	19.8	24.4	23.2	25.3	81.8	36.4	26.4	119.0
		11月	11月5日	12月2日	7.8	32.2	15.5	23.8	75.5	25.6	23.8	105.1
		12月	12月2日	12月26日	10.8	50.5	17.9	25.6	102.5	36.2	28.0	138.9
		1月	12月26日	1月27日	13.0	90.7	20.5	23.6	153.6	60.0	32.3	141.5
		2月	1月27日	2月24日	7.3	66.4	16.6	21.7	115.3	34.9	29.5	120.9
		3月	2月24日	4月7日	22.3	104.4	18.9	62.3	161.5	51.5	22.8	177.6
	4月	4月7日	5月7日	32.5	99.7	24.1	67.7	155.3	57.0	28.3	158.3	
	5月	5月7日	6月2日	57.6	136.1	22.3	118.3	247.7	84.4	22.5	279.2	
	6月	6月2日	6月30日	25.4	52.5	9.7	59.6	122.1	32.0	9.9	180.3	
	7月	6月30日	7月28日	31.4	116.9	18.5	91.1	192.1	38.4	19.7	193.3	
	8月	7月28日	8月25日	16.4	58.5	15.4	93.2	99.3	22.1	19.5	153.0	
	9月	8月25日	10月6日	27.2	61.4	10.6	55.6	103.9	36.5	10.6	121.1	
	10月	10月6日	11月4日	9.1	56.5	22.7	47.3	91.8	26.3	28.4	98.8	
	11月	11月4日	12月1日	11.7	51.1	11.5	28.9	94.4	25.7	13.6	112.1	
	12月	12月1日	12月26日	6.6	45.8	16.9	11.1	82.2	26.1	22.7	85.0	
	1月	12月26日	1月26日	11.8	65.7	25.2	22.1	105.3	46.7	32.6	99.4	
	2月	1月26日	2月23日	9.9	68.1	22.7	22.8	111.0	42.9	29.6	104.4	
	3月	2月23日	4月6日	16.6	82.7	20.5	45.4	135.9	50.6	24.7	142.7	
	4月	4月6日	5月7日	12.4	97.1	14.6	59.6	133.9	28.8	16.2	114.7	
	5月	5月7日	6月1日	25.4	115.3	9.1	97.2	146.2	33.9	10.8	147.5	
	6月	6月1日	6月29日	20.2	64.6	5.3	71.2	113.0	27.1	7.2	150.5	
	7月	6月29日	7月27日	24.3	51.7	10.7	74.7	99.2	31.7	15.1	148.0	
	8月	7月27日	9月7日	30.5	121.9	15.3	104.3	197.5	37.5	16.0	223.2	
	9月	9月7日	10月5日	21.3	57.5	19.3	53.5	95.0	42.4	25.7	103.9	
	10月	10月5日	11月2日	25.7	82.5	25.7	56.7	142.1	55.9	30.5	148.3	
	11月	11月2日	11月30日	-	-	-	-	-	-	-	-	
	12月	11月30日	12月28日	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1月	12月28日	1月27日	8.8	30.4	10.4	14.1	63.0	26.5	12.4	80.5	
	2月	1月27日	3月7日	11.2	58.2	16.5	30.5	102.2	46.8	22.8	117.4	
	3月	3月7日	4月4日	21.5	133.9	37.4	79.6	220.8	95.9	46.4	247.7	
3年平均値					19.1	78.7	17.9	56.6	128.8	38.9	22.1	143.7

地点名	年	月	試料採取 開始日	試料採取 終了日	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃	全硫酸	全硝酸	全塩化物	全アンモニア
久住町	2013	4月	3月25日	5月7日	36.8	160.1	23.0	130.1	208.4	60.0	25.1	215.2
		5月	5月7日	6月3日	25.2	112.4	25.6	106.6	209.4	43.7	29.5	255.0
		6月	6月3日	7月1日	8.9	28.2	7.5	95.7	49.9	10.2	7.9	145.0
		7月	7月1日	7月29日	0.9	49.3	5.3	16.8	57.5	1.7	7.2	30.7
		8月	7月29日	8月26日	-	-	-	-	-	-	-	-
		9月	8月26日	10月7日	5.4	40.5	37.4	53.2	90.9	25.1	42.0	122.4
		10月	10月7日	11月5日	10.5	101.5	40.9	29.9	161.5	43.5	52.5	144.9
		11月	11月5日	12月2日	7.2	81.3	19.0	29.7	114.2	27.3	29.6	92.0
		12月	12月2日	12月26日	10.5	67.6	13.8	22.1	98.2	35.2	25.8	94.5
		1月	12月26日	1月27日	10.4	106.0	15.9	18.1	158.5	65.7	30.0	130.8
		2月	1月27日	2月24日	6.8	77.8	14.1	14.7	103.6	21.6	16.4	66.8
		3月	2月24日	4月7日	11.1	66.1	11.4	46.2	107.3	29.2	15.3	139.0
	4月	4月7日	5月7日	19.9	95.6	15.2	56.7	138.9	36.9	16.4	128.1	
	5月	5月7日	6月2日	19.9	182.9	17.8	65.6	245.3	39.8	20.8	157.1	
	6月	6月2日	6月30日	13.2	46.7	6.7	41.7	95.9	18.7	6.7	132.4	
	7月	6月30日	7月28日	-	-	-	-	-	-	-	-	
	8月	7月28日	8月25日	-	-	-	-	-	-	-	-	
	9月	8月25日	10月6日	8.6	65.4	4.0	69.1	82.7	13.6	5.0	96.6	
	10月	10月6日	11月4日	7.4	112.3	28.6	62.3	149.3	24.6	39.2	122.6	
	11月	11月4日	12月1日	14.8	142.3	16.1	57.3	166.3	20.5	17.7	104.6	
	12月	12月1日	12月26日	6.3	53.5	17.3	9.1	90.6	26.9	21.4	83.9	
	1月	12月26日	1月26日	6.3	65.1	16.5	32.4	91.1	32.2	20.2	87.8	
	2月	1月26日	2月23日	9.3	47.2	19.1	15.9	95.3	49.4	24.7	117.9	
	3月	2月23日	4月6日	13.1	141.1	42.3	57.9	188.2	42.7	49.2	138.5	
	4月	4月6日	5月7日	21.5	93.4	16.2	65.4	134.8	32.5	18.2	123.8	
	5月	5月7日	6月1日	20.0	75.4	9.2	67.3	124.7	30.9	10.1	146.3	
	6月	6月1日	6月29日	9.4	86.4	2.4	89.7	113.9	14.5	4.3	134.3	
	7月	6月29日	7月27日	8.8	62.5	12.4	58.9	88.0	11.3	16.4	97.9	
	8月	7月27日	9月7日	12.3	151.9	17.0	83.6	206.6	16.8	18.5	170.4	
	9月	9月7日	10月5日	20.8	41.1	8.9	24.0	80.7	34.4	12.6	87.1	
	10月	10月5日	11月2日	18.3	88.3	15.0	90.5	128.9	43.3	19.6	155.5	
	11月	11月2日	11月30日	11.8	43.7	9.4	40.3	63.8	20.9	11.9	71.0	
	12月	11月30日	12月28日	8.2	54.9	12.9	26.3	87.4	36.0	18.0	94.4	
	1月	12月28日	1月27日	13.4	48.8	10.8	39.4	77.8	36.5	12.8	109.1	
	2月	1月27日	3月7日	8.3	61.5	12.3	38.2	102.2	47.3	17.7	124.1	
	3月	3月7日	4月4日	11.1	84.4	11.4	72.3	131.8	56.1	17.4	177.9	
3年平均値					12.6	82.9	16.2	52.3	122.5	31.8	20.6	124.2

-は欠測

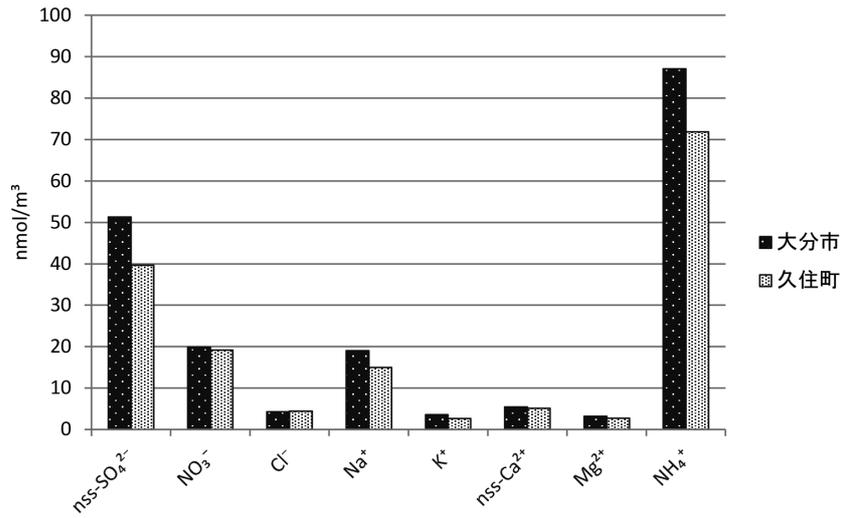


図1 粒子状物質濃度

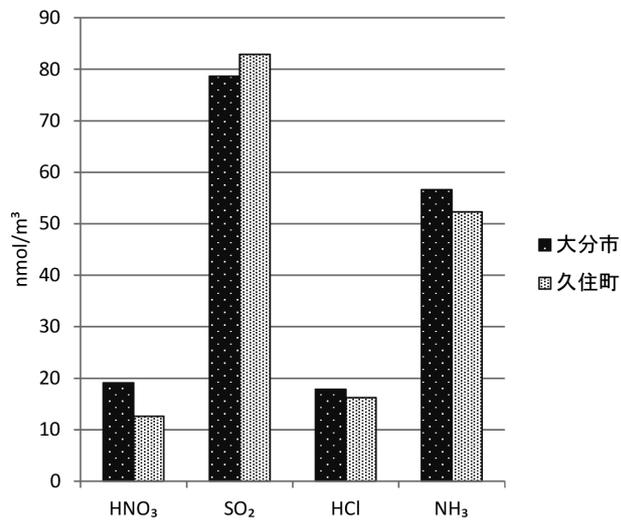


図3 ガス状物質濃度

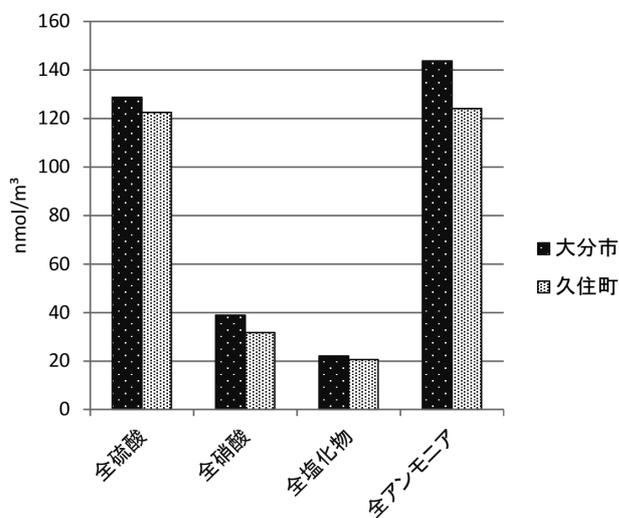
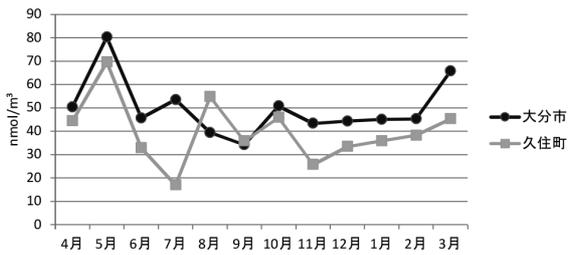
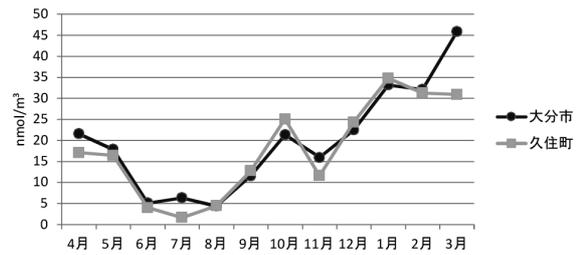


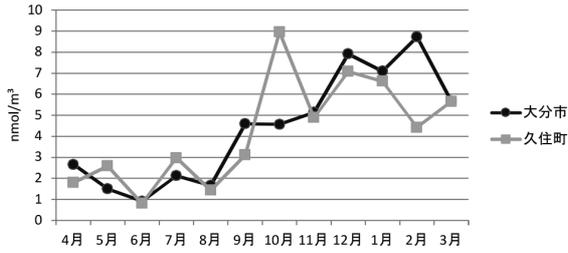
図5 粒子状+ガス状物質濃度



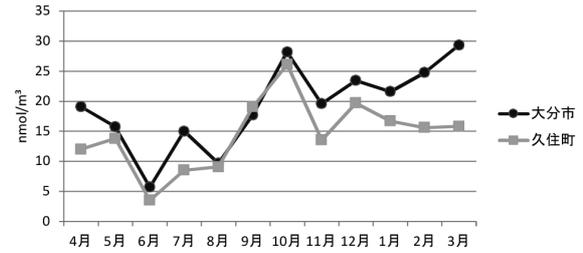
(a) nss-SO₄²⁻(p)濃度



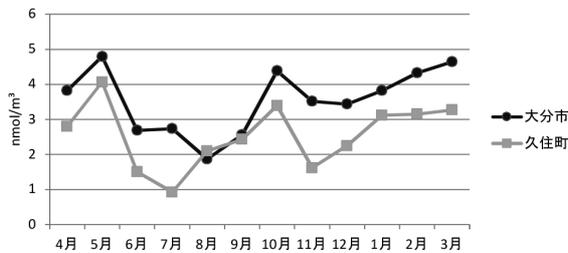
(b) NO₃⁻(p)濃度



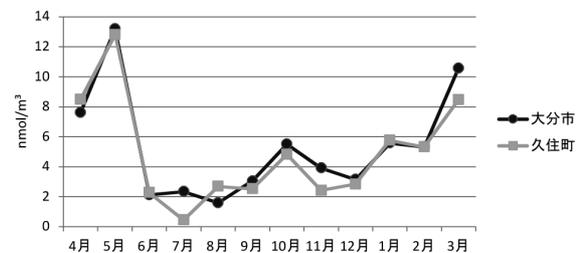
(c) Cl⁻(p)濃度



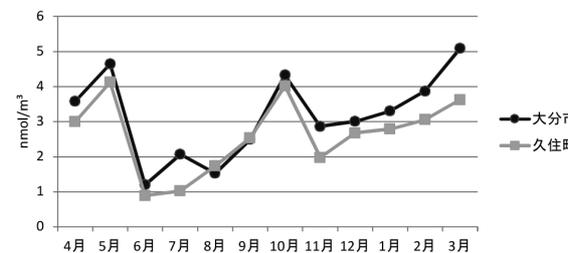
(d) Na⁺(p)濃度



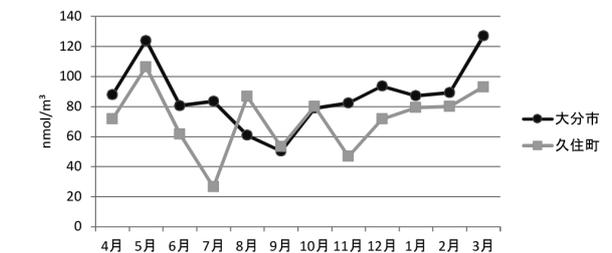
(e) K⁺(p)濃度



(f) nss-Ca²⁺(p)濃度



(g) Mg²⁺(p)濃度



(h) NH₄⁺(p)濃度

図2 粒子状物質濃度の季節変化

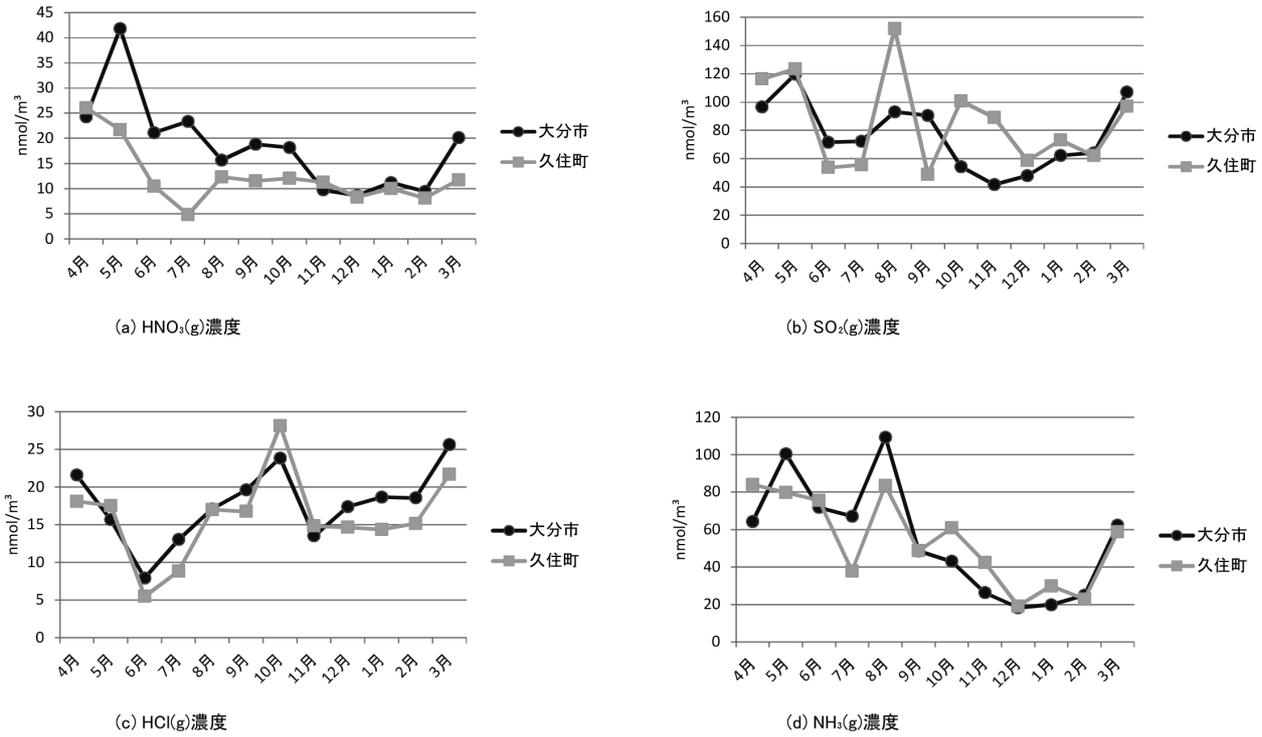


図4 ガス状物質濃度の季節変化

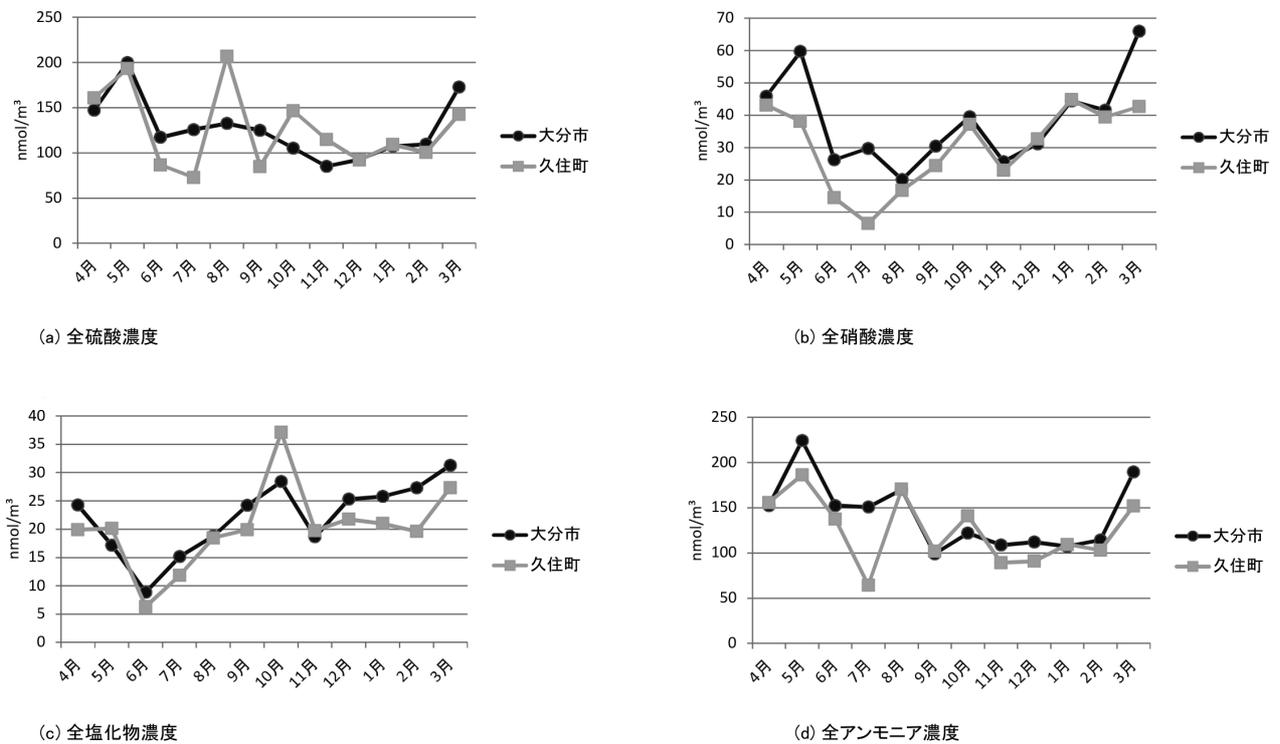
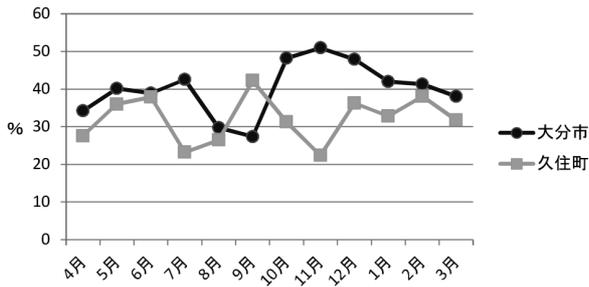
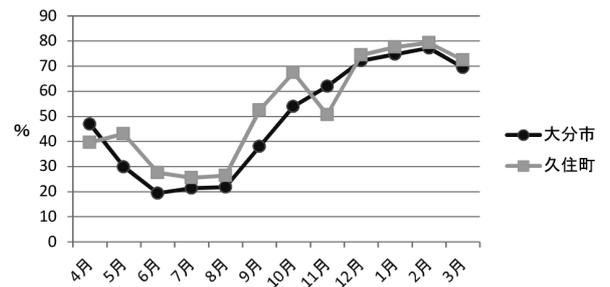


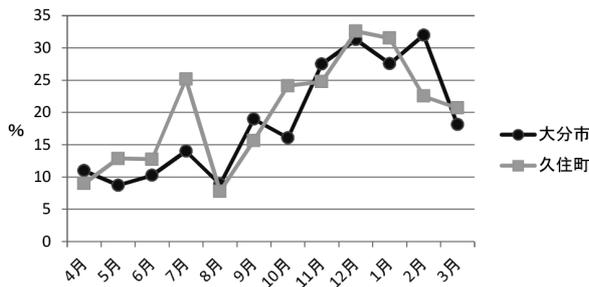
図6 粒子状物質+ガス状物質濃度の季節変化



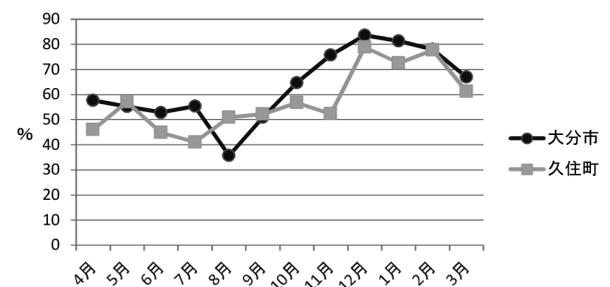
(a) $nss-SO_4^{2-}(p)/nss-SO_4^{2-}(p)+SO_2(g)$



(b) $NO_3^-(p)/NO_3^-(p)+HNO_3(g)$

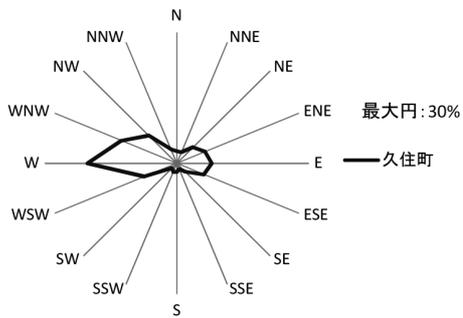


(c) $Cl^-(p)/Cl^-(p)+HCl(g)$

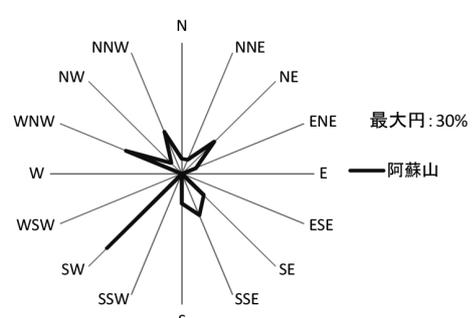


(d) $NH_4^+(p)/NH_4^+(p)+NH_3(g)$

図7 粒子化率の季節変化



(a) 国設大分久住酸性雨測定所



(b) 阿蘇山

図8 SO₂ 高濃度試料期間の風向

大分県における微小粒子状物質成分の調査(2015)

松田 貴志、河野 公亮、岡本 英子、長野 真紀^{*1}、伊東 達也

Chemical Composition of PM_{2.5} in Oita Prefecture

Takashi Matsuda, Kosuke Kawano, Eiko Okamoto, Maki Nagano, Tatsuya Ito

Key Words : 微小粒子状物質 PM_{2.5}, 成分組成 chemical composition,
大気汚染常時監視 air pollution monitoring

要 旨

微小粒子状物質(以下「PM_{2.5}」という。)の発生源の推定を目的として、2015年度当初からPM_{2.5}の成分分析の実施体制を整え、2015年度秋季から県内の2地点でサンプリングを開始した。サンプリングしたPM_{2.5}の質量濃度、また、イオン成分、無機成分及び炭素成分の濃度を定量し、発生源に関する情報を収集した。両地点とも有機炭素、硫酸イオンの濃度が高く、イオン成分と炭素成分合わせて質量濃度の約60%の大部分を占めることがわかった。硫酸イオンと質量濃度との相関は強く、硫酸イオンは質量濃度に大きな影響を与える要因の一つと考えられた。また、NO₃⁻/SO₄²⁻比を用いた解析から、冬季では、由布地域よりも日田地域の方が自動車の排気ガス等による都市大気汚染の影響が大きかったと推察される。

1 目的

大分県において環境基準の超過等、高濃度事例が発生しているPM_{2.5}について、発生源対策の一助とするため、大気常時監視測定データ、成分分析結果及び数理モデルによる計算結果等を複合的に活用し、発生源を推定することを目的とした。PM_{2.5}の成分を分析することで、PM_{2.5}の発生源に関する情報を得ることができ、発生源の推定につながることを期待できる。発生源を推定できれば、発生源への対策を取ることで、PM_{2.5}による県民の健康被害の未然防止に役立てることができる。また、越境汚染の指標となる成分を評価することで、PM_{2.5}の濃度に対する越境汚染の寄与を評価することも可能と考えられる。なお、これまで本県ではPM_{2.5}の成分分析を実施しておらず、分析、解析に係る技術や成分データの蓄積がなく、新たな試みとなった。

2 方法

(1) 機器の整備

2015年10月までに、サンプリングに使用するローボリウムサンプラー、ろ紙の秤量に使用するミクロ

天秤及び恒温恒湿チャンバー、無機元素分析に使用するコリジョンリアクションセル(ICP-MSの部品)及びマイクロ波試料前処理装置及び炭素成分分析に使用する炭素分析装置を購入し、成分分析に必要なとなる機器を整備した。

(2) 大気試料のサンプリング及び分析

大気試料のサンプリング及び分析は、環境省が定める「微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン」¹⁾及び「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」²⁾に従って実施した。

サンプリングは、全国統一日程とし、環境省が示したコア期間をすべて含む14日間にわたって、1試料につき23時間30分かけて大気をろ紙上に吸引捕集した。サンプリング期間は、秋期が2015年10月20日～11月4日(コア期間10月26日～11月2日)、冬期が2016年1月19日～2月7日(コア期間1月25日～2月1日)とした(二重測定等を含む)。

サンプリング地点は、経年的な変化を調査するための固定局として中部保健所由布保健部敷地内(由布市庄内町柿原337-2、以下「由布」という。)、県内全域の状況を数年ごとに移動して調査するための移動局として西部保健所屋上(日田市田島2-2-5、以下「日田」という。)とした。由布は1台、日田は2台のローボリウムサンプラーを使用してサンプリ

^{*1}大分県立病院薬剤部

ングを行った。サンプリング後のろ紙は、分析するまで冷凍保存した。

測定成分は、質量濃度、イオン成分、無機元素及び

炭素成分とした。測定方法と測定に使用したろ紙の種類は表1のとおりとした。

表1 測定成分ごとの測定法とろ紙の種類

測定成分	測定法	ろ紙の種類
質量濃度	秤量法	PTFE製
イオン成分	イオンクロマトグラフ法	石英製
無機元素	酸分解/ICP-MS法	PTFE製
炭素成分	サーマルオプテカル・リフレクタンス法	石英製

3 結果

2015年度秋季及び冬季に捕集した試料について、測定及び解析した結果を以下に示す。

(1) 質量濃度の推移

図1に調査地点ごとの常時監視測定局における自動測定機による質量濃度、PTFE製ろ紙の秤量及び測定成分の積算によって求めた質量濃度の測定結果を示す。秤量法による質量濃度は、自動測定機の質量濃度とほぼ同じ経時変化をしていた。

図2に自動測定機による自動測定によって求めた質量濃度と秤量法によって求めた質量濃度の相関関係を示す。調査地点及び季節にかかわらず、決定係数が0.9以上と、強い相関が認められた。

(2) 平均成分濃度

図3に調査地点ごとの14日間の調査期間中の平均成分濃度と各成分の内訳を示す。平均成分濃度の合計値(μg/m³)は秋季の日田が20.3、由布が18.8、冬季の日田が26.1、由布が18.2となり、冬季の日田で成分濃度の合計値が高くなった。

(3) 平均成分組成

図4に、各調査地点における平均成分組成を示す。両地点とも、有機炭素及び硫酸イオンの割合が

大きくなった。また、両地点とも、イオン成分が約30%、炭素成分が約20~30%と成分の大部分を占め、無機元素は約5~8%と微量であった。両地点とも、冬季に硝酸イオンの割合が高くなった。

(4) 調査期間中の成分濃度の推移

図5に調査期間中の成分濃度の24時間ごとの推移を示す。秋季は、サンプリングを開始してから3日間の10月22日から同月24日にかけて成分濃度の合計値が高くなった。冬季は、日田で30μg/m³を超過する高濃度日が多くなった。両地点とも、成分濃度の合計値が高い日は硫酸イオン濃度や有機炭素の濃度が高くなっていた。

(5) 質量濃度と各成分の相関

表2に秤量質量濃度(PTFE)とイオン成分及び炭素成分濃度の相関係数を示す。硫酸イオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン及び炭素成分と質量濃度の相関係数が高くなり、これらの成分は、日田、由布地域の質量濃度に大きな影響を与える要因の可能性が示唆された。また、硝酸イオンについては、冬季で質量濃度との相関が強くなる傾向が見られた。

表2 秤量質量濃度(PTFE)と各成分の相関係数

時期	地点	イオン成分							炭素成分	
		NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ₂ ⁺	Ca ₂ ⁺	OC	EC
秋季	日田	0.01	0.92	0.10	0.96	0.88	0.15	0.64	0.74	0.86
	由布	-0.20	0.93	0.27	0.93	0.91	0.33	0.54	0.60	0.82
冬季	日田	0.82	0.80	0.63	0.87	0.82	0.41	0.31	0.93	0.85
	由布	0.81	0.87	0.67	0.89	0.89	0.56	0.21	0.93	0.69

(6) 濃縮係数(EF値)による人為的汚染の評価

PM2.5の主な発生源の一つと考えられる土壌とその他の人為的な発生源の影響を評価するため、濃縮係数を用いて解析を行った。

濃縮係数(EF、enrichment factor)は次式で定義される³⁾。

$$EF_i = (C_i / C_s)_{\text{aerosol}} / (C_i / C_s)_{\text{reference}}$$

ここで、(C_i / C_s)は問題とする元素 i と基準元素 s との濃度比、添字 aerosol、reference はそれぞれ粒子状物質中、基準物質中の意味である。

今回は、基準元素(s)をAl、基準物質(reference)

を上部大陸地殻とした。よって、PM2.5中のAl濃度に対する対象無機元素の濃度比を、平均地殻組成中のAl濃度に対する対象無機元素の濃度比で規格化してEF値を求めた。地殻の平均組成の値は、MacLennan (2001)を用いた⁴⁾。EFが1前後であれば、土壌粒子に由来すると考えられるが、濃縮係数が高い元素は土壌粒子以外の人為的汚染源の影響を受けていることが示唆される。

図6に濃縮係数の計算結果を示す。日田、由布ともに、また、秋季、冬季ともに原子番号48のCd及び原子番号51のSbが高い値を示し、土壌以外の人為的な発生源の存在が推察された。Cdはごみ焼却灰中に多く含まれることから、廃棄物焼却由来が推察される。また、Sbについては、プラスチック製品等に難燃剤として含まれている場合の廃棄物焼却や自動車のブレーキパッドに添加された難燃剤に由来するブレーキ粉じんの影響が考えられた⁵⁾。

(7) 無機元素濃度比による人為的汚染の評価

濃縮係数を用いた解析では、土壌に由来する元素であるAlの濃度で規格化を行ったが、土壌粒子は主に粗大粒径にあることから、微小粒径にある多くの人為起源の汚染粒子に比べ乾性沈着等が相対的に速く、気象条件等に影響されやすいため、地域的特性を保存する指標としては使いにくいことが指摘されており⁶⁾、気象条件等に左右されることの少ない指標として金属元素濃度比が用いられるようになってきた。

Pb/Zn比は石炭燃焼の、V/Mn比は石油燃焼の指標とされている。これらの4元素は土壌にも含まれているが、石炭燃焼や石油燃焼に由来する粒子と土壌に由来する粒子の元素濃度比がわずかに異なることを利用してPM2.5の起源を推定するものである⁶⁾。

文献によれば、全浮遊粒子状物質(TSP: Total Suspended Particulate)中のPb/Zn比は、国内起源の場合は0.2~0.3程度、大陸起源の場合0.5~0.6程度と推定されている。また、地殻中のV/Mn比は0.16であるが、石油燃焼によるVの排出により高くなるとされている⁶⁾。

図7に各地点各季節におけるPb/Zn比の平均値、また、図8に各地点各季節におけるV/Mn比の平均値を示す。エラーバーの下端は最小値、上端は最大値を意味する。Pb/Zn比平均値は、各地点各季節ともに0.3程度であり、大きな差は見られなかった。V/Mn比平均値は、由布の冬季で0.28と他の地点、

季節と比較して相対的に低い値であったのに対し、他の地点、季節では0.45程度であった。

図9にPb、Zn濃度及びPb/Zn比、図10にV、Mn濃度及びV/Mn比の経日変化を示す。

Pb/Zn比が0.5を超えたのは、日田では、1月23日、1月31日及び2月4日、由布では、1月25日及び1月31日に採取を開始した試料であった。最高値は0.65で、1月31日に由布で採取を開始した試料であった。

V/Mn比は、日田では10月25日、11月1日、11月2日、1月20日及び2月2日、由布では10月25日、11月1日、11月2日、11月4日及び2月3日に採取を開始した試料で0.6を超える高い値となった。最高値は0.97で、11月2日に日田で採取を開始した試料であった。

(8) NO₃⁻/SO₄²⁻比を用いた解析

自動車の排気ガス等による都市大気汚染を代表する成分として硝酸イオン(NO₃⁻)、石炭中の硫黄分の燃焼に由来し大陸からの移流を特徴付ける成分として硫酸イオン(SO₄²⁻)を用いて両者の比をとることにより、都市大気汚染と越境大気汚染の影響を考察した。

NO₃⁻/SO₄²⁻比が高くなれば、越境大気汚染よりも都市大気汚染の影響が大きいと考えられ、反対にNO₃⁻/SO₄²⁻比が低くなれば、越境大気汚染の影響の方が大きいと考えられる。

図11に各地点各季節におけるNO₃⁻/SO₄²⁻比の平均値を示す。エラーバーの下端は最小値、上端は最大値を意味する。NO₃⁻/SO₄²⁻平均値は、両地点ともに秋季よりも冬季で高くなった。硝酸イオンは主として硝酸アンモニウムとして粒子化し、高温ではガス化に平衡が傾くことが知られており⁷⁾、冬季よりも高温である秋季における硝酸イオン濃度の低下によって、NO₃⁻/SO₄²⁻比が低下したものと推察される。また、冬季においては、日田が0.77、由布が0.41と秋季よりも差が大きくなった。

図12にNO₃⁻/SO₄²⁻比の経日変化を示す。NO₃⁻/SO₄²⁻比の最高値は1.6で、日田で2月2日に採取を開始した試料であった。また、日田では1月29日、2月3日及び2月5日にもNO₃⁻/SO₄²⁻比が1.0を超えており、由布と比較して高い値を示す日が多くなった。

考 察

自動測定機と秤量法による質量濃度の相関係数は

高く、回帰式の傾きも 1.0 ± 0.1 以内に収まっていたため、日田、由布地域における質量濃度の自動測定は、秤量法と同等の精度が確保されていると考えられた。

また、成分濃度の積算によって求めた質量濃度は、秤量法による質量濃度よりも低い値となったことから、現在の測定体制では測定しきれない成分が多く存在していることが示唆された。

日田、由布地域におけるPM_{2.5}の成分には硫酸イオンが多く含まれており、質量濃度との相関係数も高かったことから、硫酸イオンは質量濃度に大きな影響を与える要因の一つと考えられた。

濃縮係数(EF値)による人為的汚染の評価から、Cd及びSbが高い値を示し、土壌以外の人為的な発生源の存在が推察されたが、今回はあくまでも平均的な地殻組成を基準とした解析結果であり、調査地点周辺の地表中にこれらの元素が多く含まれていないかを検討することが必要と考えられる。

無機元素濃度比を用いた解析については、調査期間が短く高濃度日の観測が少ないこともあり、大陸からの越境汚染の影響等は評価することができなかった。

$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比を用いた解析については、冬季において、由布より日田で相対的に高い値を示したことから、日田の方が都市大気汚染の影響が大きかったと考えられる。

今後は、発生源をより確実に推定していくために、さらに成分分析データを蓄積し、経時的な変動等を考察していきたい。

謝 辞

本調査の推進にあたり多大なるご協力を賜りました環境保全課、中部保健所由布保健部及び西部保健所の関係職員の皆様に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 平成23年7月 環境省 水・大気環境局：微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル
- 3) 溝畑 朗、松田 八束、坂本 和彦、角脇 怜 (1986) 粒子状大気汚染物質の化学組成, 大気汚染学会誌, 21 (2), 83-103
- 4) Scott M. McLennan: Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochemistry. Geophysics. Geosystems.*, vol.2, Paper number 2000GC000109. Published April 20, 2001
- 5) 大塚英幸、秋山雅行、芥川智子：北海道における大気中微小粒子PM_{2.5}中の無機元素成分, 北海道環境科学研究センター所報, 第3号 (通巻第39号), 平成24年度
- 6) 日置正、紀本岳志、長谷川就一、向井人史、大原利眞、若松伸司 (2009) 松山、大阪、つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 第44巻, 第2号
- 7) 杉山広和、信森達也、前田泉：環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子PM_{2.5}による大気汚染) - 第3報 オキシダント高濃度、わら焼き、黄砂飛来時におけるイオン成分濃度 -, 岡山県環境保健センター年報, 32, 11-16, 2008

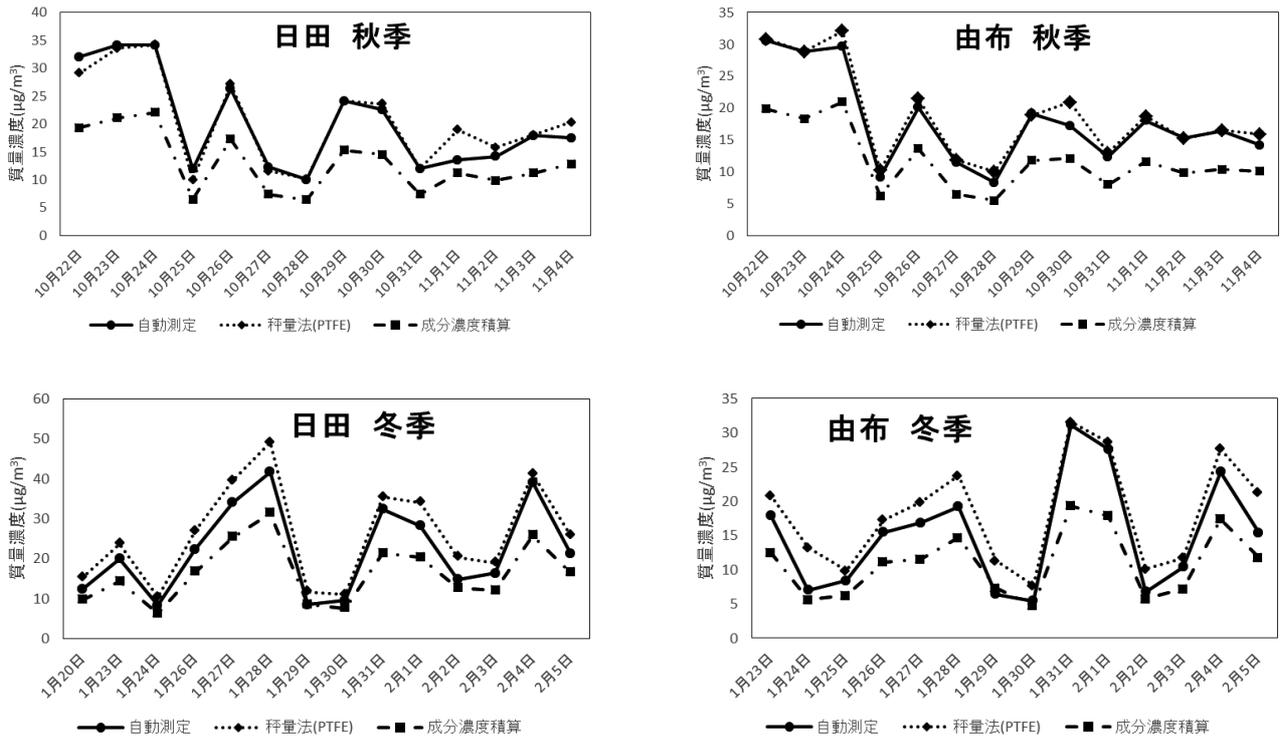


図1 自動測定、秤量法及び積分濃度の積算によって求めた質量濃度の経日変化

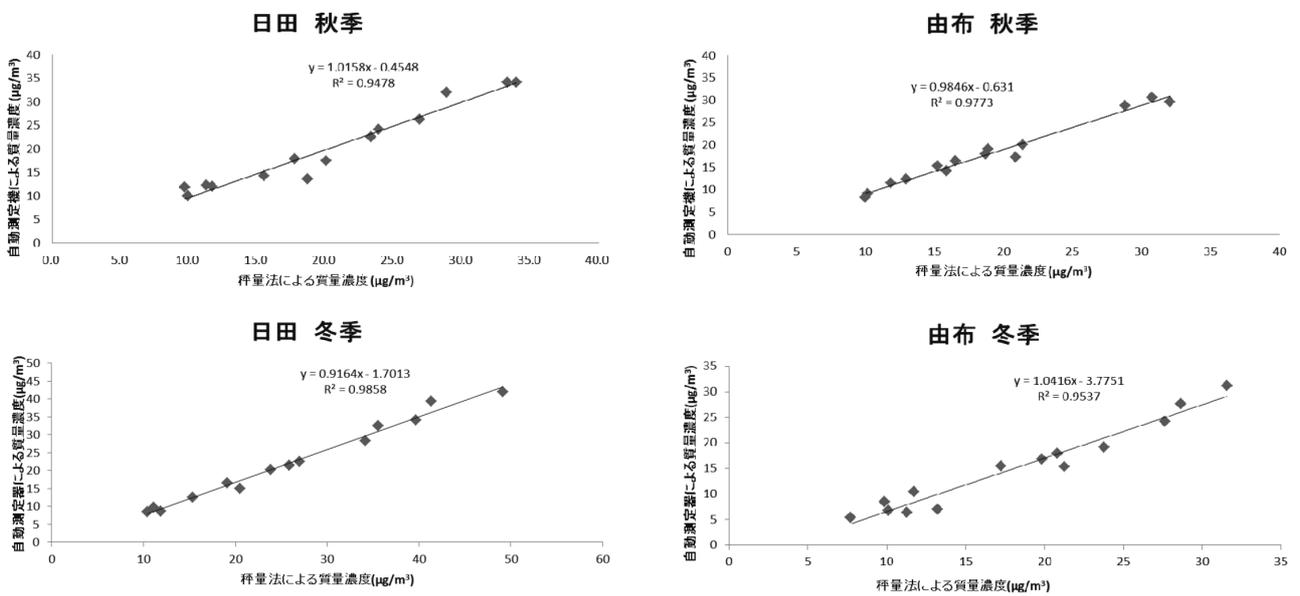


図2 自動測定機による質量濃度と秤量法による質量濃度の相関関係

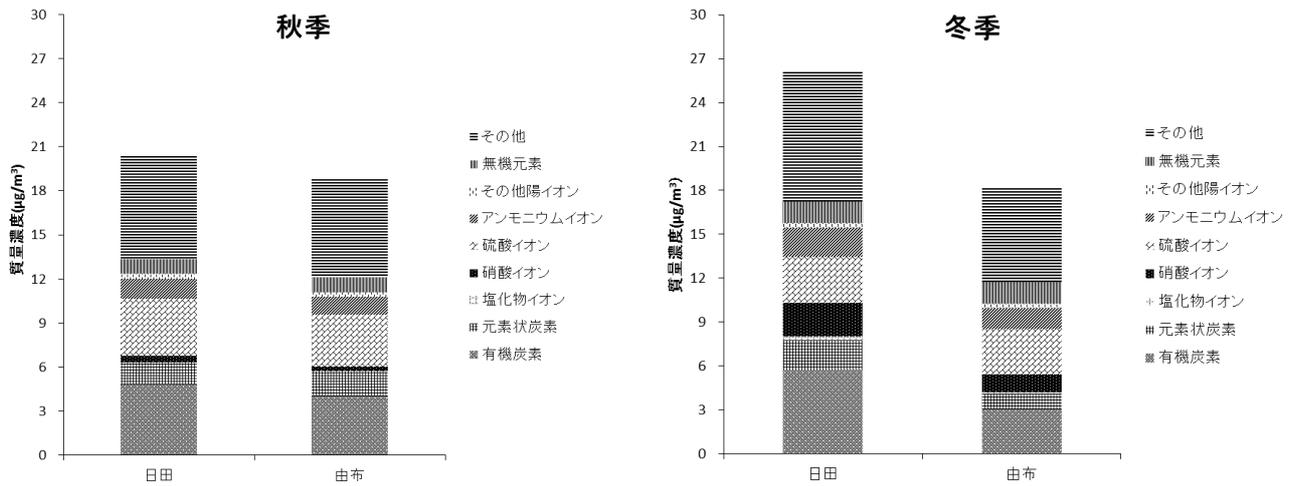


図3 平均成分濃度と各成分の内訳

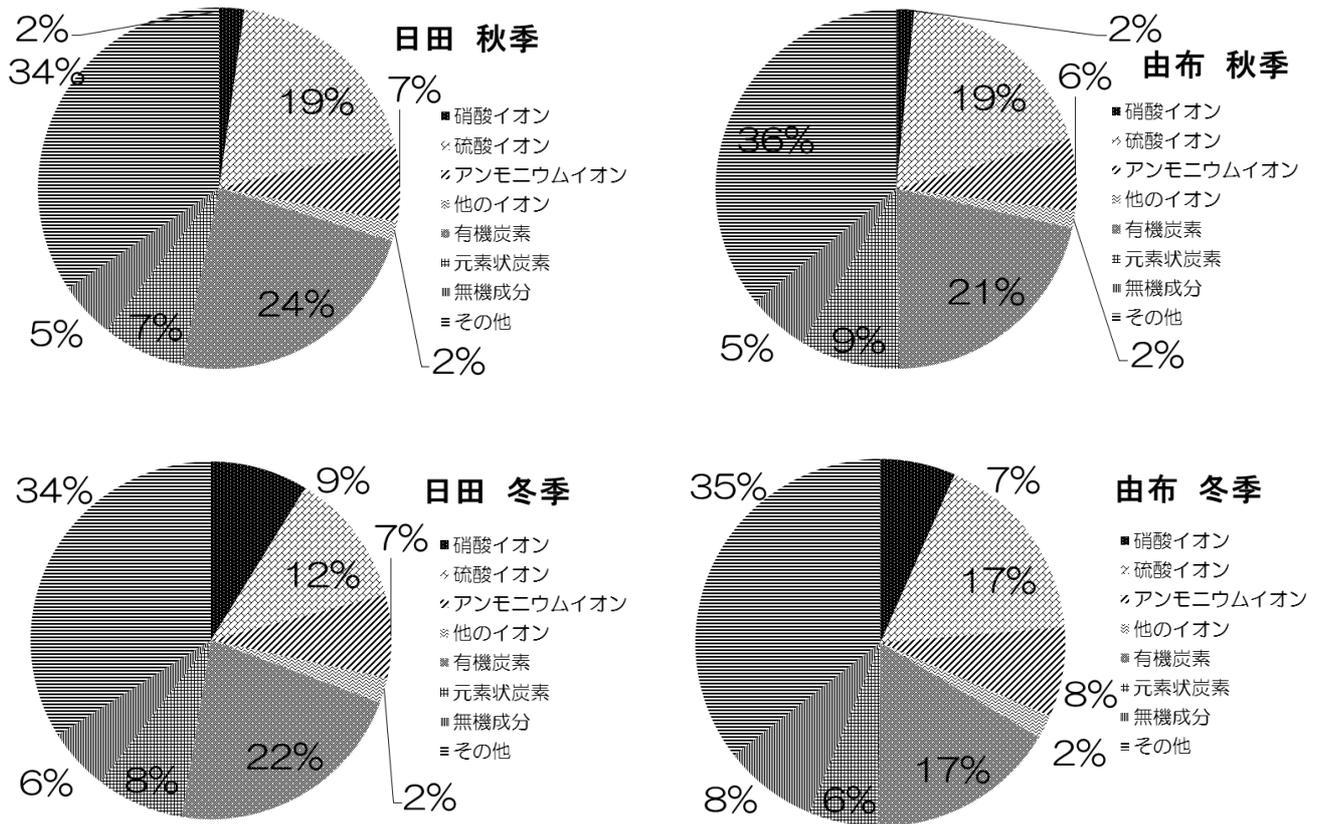


図4 各調査地点における平均成分組成

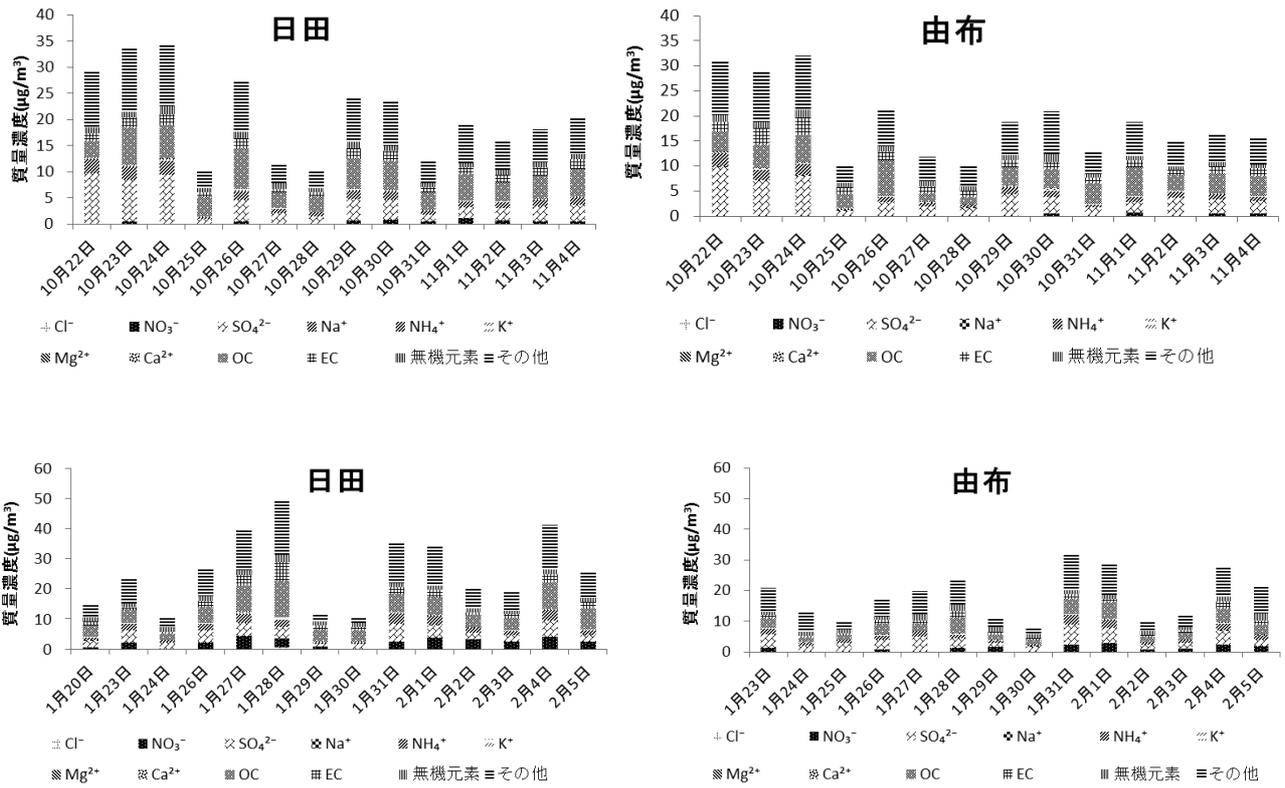


図5 成分濃度の経日変化

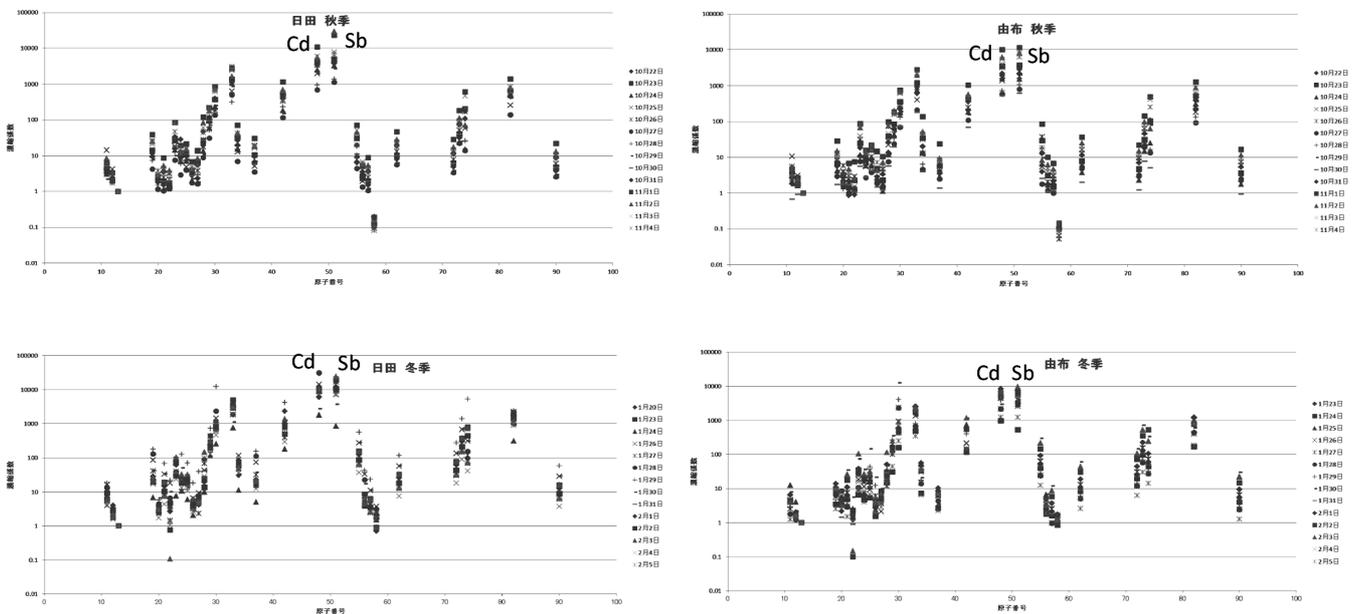


図6 濃縮係数の計算結果

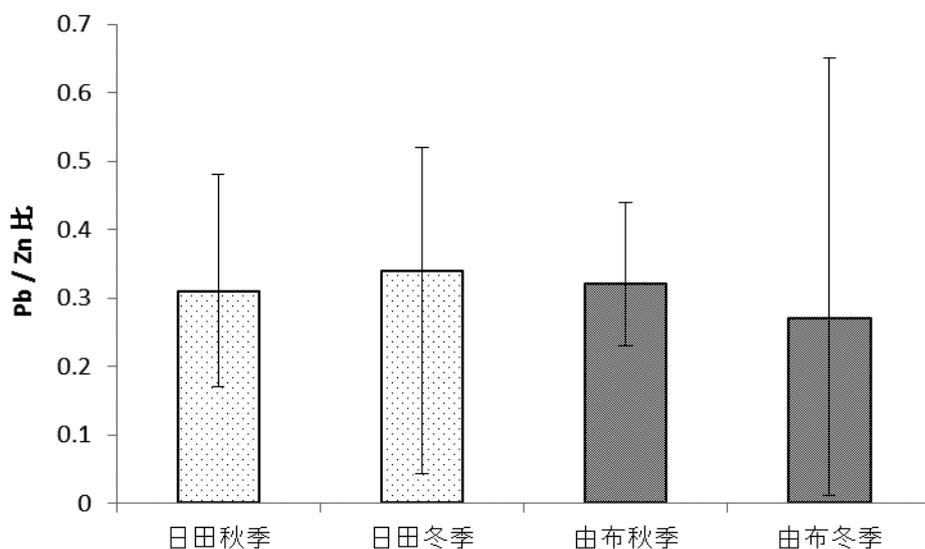


図7 各地点各季節におけるPb/Zn比の平均値

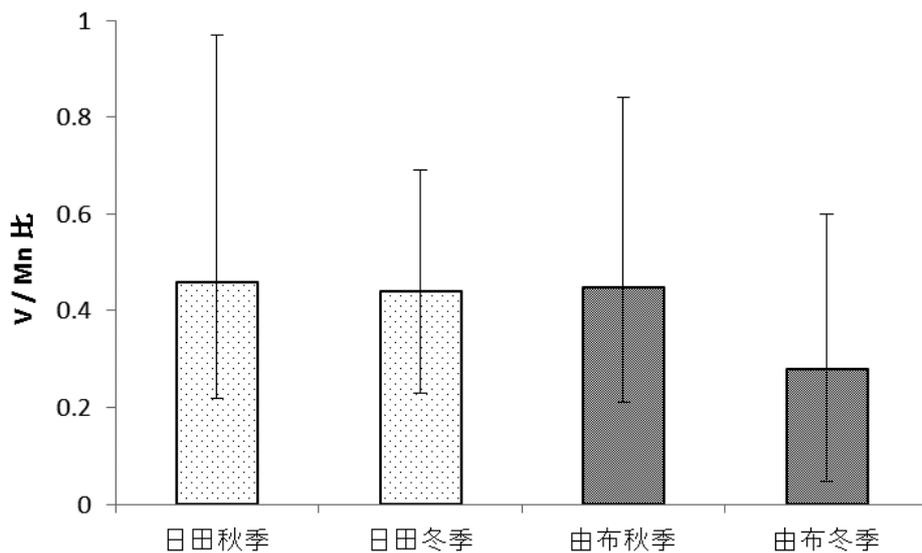


図8 各地点各季節におけるV/Mn比の平均値

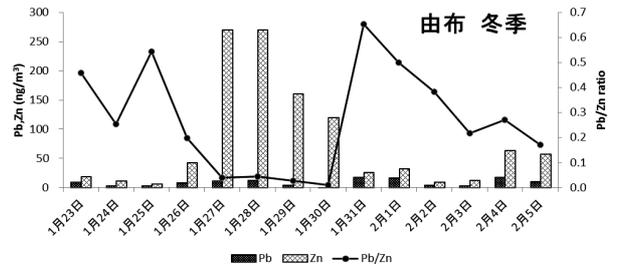
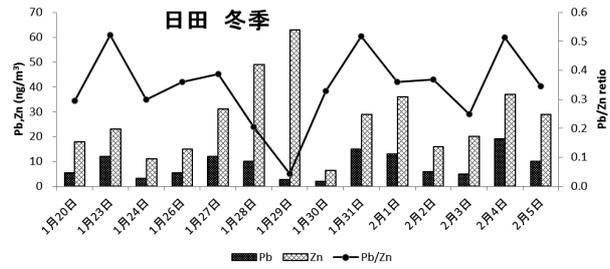
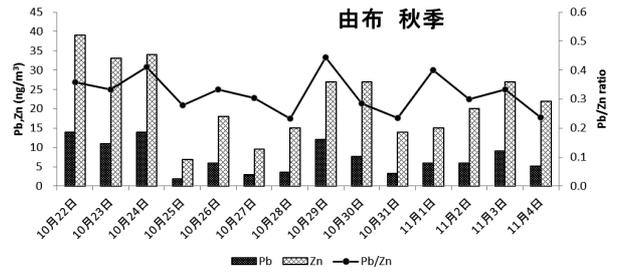
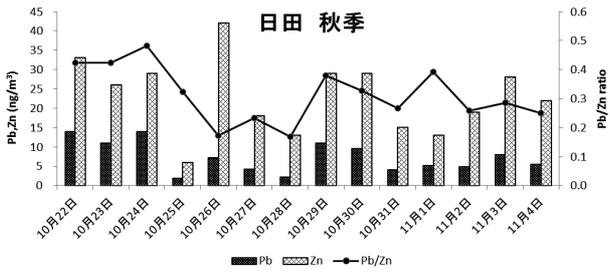


図9 Pb、Zn濃度及びPb/Zn比の経日変化

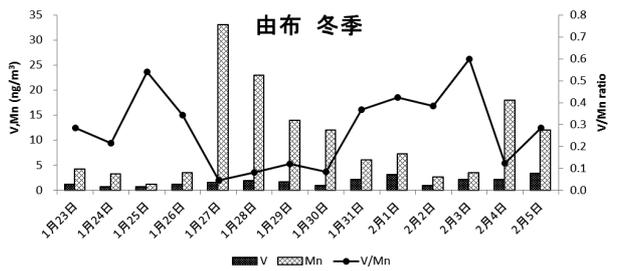
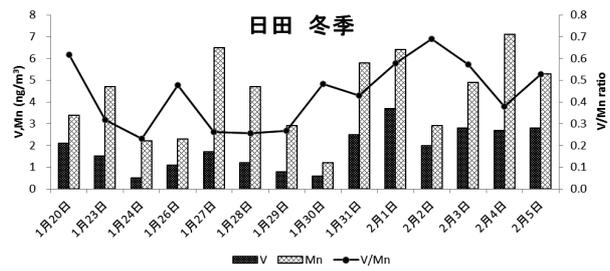
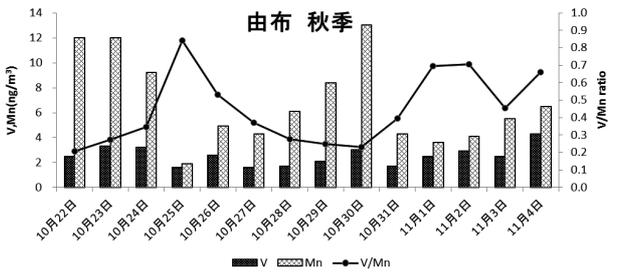
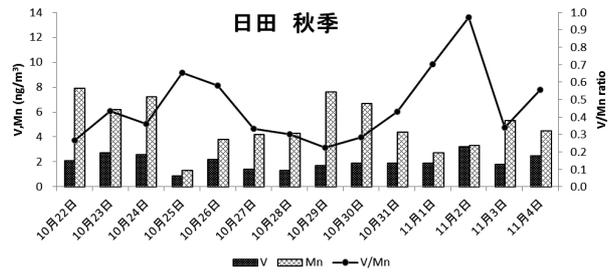


図10 V、Mn濃度及びV/Mn比の経日変化

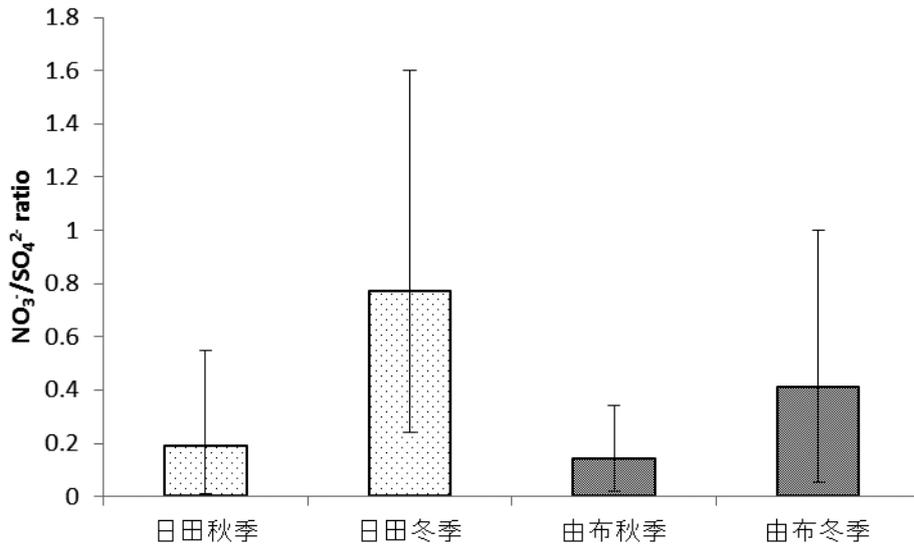


図11 各地点各季節における $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の平均値

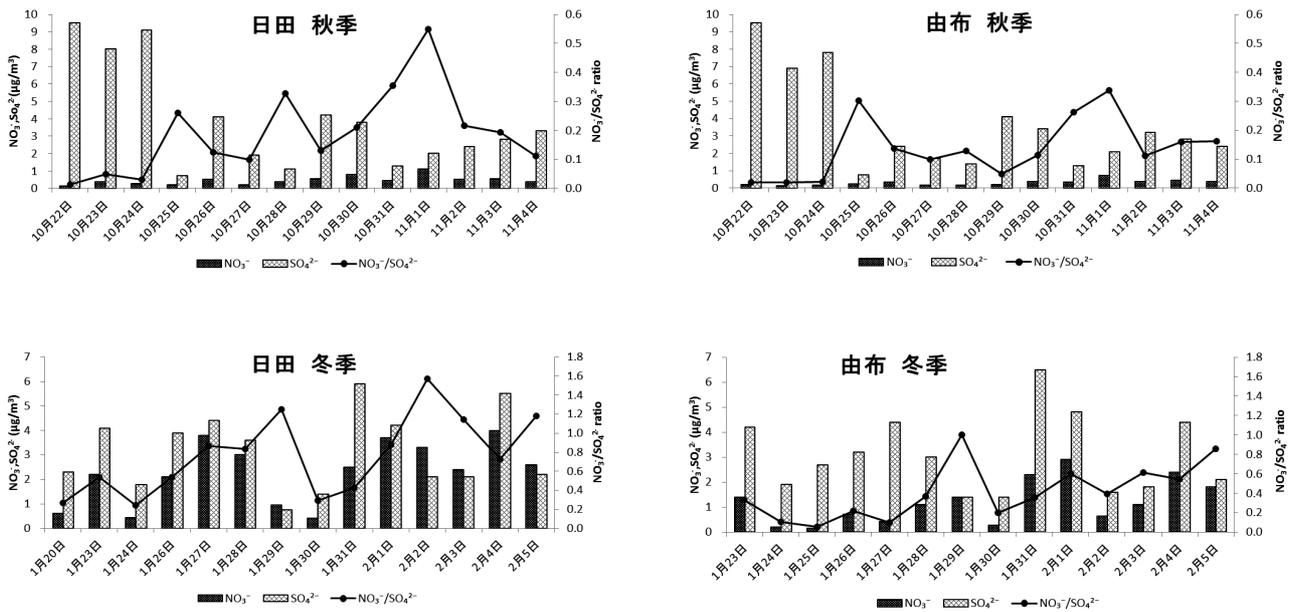


図12 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の経日変化