

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) とう ねい

氏名 唐 寧

所属及び職名 金沢大学医薬保健研究域・薬学系・助教

1. 申請区分 **【重点研究】** 一般研究・随時

2. 採択番号 1

3. 研究課題名 金沢大学スーパーサイト（輪島）を利用した東アジア地域の
大気中有害化学物質の越境輸送に関する研究

4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ～ 平成 26 年 3 月 31 日

5. センター担当者（金沢大学環日本海域環境研究センター教員） 早川和一

6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・ 学部生は利用時の 年次	分担内容
申請者	唐 寧	金沢大学	助教	総括, サンプル分析
分担者	早川和一	金沢大学	教授	粒子状物質の捕集
	鳥羽 陽	金沢大学	准教授	ガス状物質の捕集
	王 文興	中国環境科学研究院	院士	中国側総括
	柴 発合	中国環境科学研究院	研究員	粒子状物質の捕集
	高 健	中国環境科学研究院	副研究員	ガス状物質の捕集

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	<ul style="list-style-type: none"> ・ 多環芳香族炭化水素 ・ ニトロ多環芳香族炭化水素 ・ オゾン ・ 硫黄酸化物 ・ 窒素酸化物 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 粒子状物質 ・ 粒子状物質 ・ ガス状物質 ・ ガス状物質 ・ ガス状物質 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 26 ・ 26 ・ 26 ・ 26 ・ 26
分析した試料	<ul style="list-style-type: none"> ・ 多環芳香族炭化水素 ・ ニトロ多環芳香族炭化水素 ・ オゾン ・ 硫黄酸化物 ・ 窒素酸化物 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 粒子状物質 ・ 粒子状物質 ・ ガス状物質 ・ ガス状物質 ・ ガス状物質 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 26 ・ 26 ・ 26 ・ 26 ・ 26

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

産業・経済が急速に発展している東アジア地域、特に中国では、石炭、石油などの化石燃料の大量消費により発生する排ガス及び粉じん起因する大気汚染に加えて、自動車の急速な普及により、都市部における大気汚染はますます深刻化かつ複雑化しており、住民の健康に及ぼす影響が懸念されている。申請者らは中国側研究者との共同研究を行ってきた結果、中国の大都市の大気汚染物質の濃度はいずれも日本の都市より高く、それらの主要発生源は石炭燃焼型、石油燃焼型または複合型と多岐にわたることが分かった。さらに、金沢大学スーパーサイト（輪島）で約10年間継続して観測した結果、中国で発生した高濃度大気汚染物質の一部は国境を越えて日本に飛来することやそれらの濃度が年々増加していることを明らかにした。従って、中国における大気汚染は既に一国だけの問題ではなく、国際的な連携、特に近隣であり、しかも同じ経験をした日本からのあらゆる方面の協力が必要である。

一方、ヒトの健康に影響を及ぼす大気汚染物質として、多環芳香族炭化水素、窒素酸化物、硫黄酸化物及びオゾンなどが知られている。しかも、これらは大気中で光化学反応を受けて相互作用し、更なる毒性の強いニトロアレーンやキノンなどに変質することがある。本共同利用研究では、東アジア地域の大気環境保全の施策に有意なデータを提供するために、中国の北京にある中国環境科学研究院とも連携して、輪島で継続的に観測することにより、東アジア地域における多環芳香族炭化水素類に代表される大気汚染物質の越境輸送とその経年変動の実態を明らかにすることを目的とした。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

【方法】金沢大学環日本海域環境研究センターが所有する能登スーパーサイトの一つである輪島サイト（石川県輪島市西二又町）は、市街地から南西に約 10 km 離れたところに位置し、日本海に面している。輪島サイトはその周囲に発がん性／変異原性を有する多環芳香族炭化水素（PAH）やニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）の発生源となる住宅や事業所が無く交通量も非常に少ないため、アジア大陸から長距離輸送されている PAH, NPAH などの大気汚染物質の動態解明に絶好な観測サイトである。本共同利用研究においての大気試料の捕集は、ハイボリウムエアサンプラー（流量：700 L/min）を用い、2013 年 10 月 1 日から 2014 年 3 月 31 日まで実施した。捕集用石英繊維フィルターは 1 週間ごとに新しいものに交換した。捕集後、フィルターを細かく切り、ベンゼン/エタノール（3：1, v/v）で超音波抽出した。抽出液は、水酸化ナトリウム水溶液、硫酸水溶液、超純水で順に洗浄しジメチルスルホオキシドを添加して減圧濃縮した。残渣をエタノールに再溶解し、PAH, NPAH 分析用の検液とした。PAH（ピレン、フルオランテン、クリセン、ベンズ[a]アントラセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン）は蛍光検出 HPLC、NPAH（1-, 2-ニトロピレン、2-ニトロフルオランテン）は化学発光検出 HPLC を用いて分析した。大気中オゾン、窒素酸化物及び硫黄酸化物はパッシブサンプラーを用いて同時期に捕集し、所定の前処理を経て、それぞれ吸光光度計とイオンクロマトグラフィーを用いて分析した。

【結果及び考察】輪島の大気中 PAH, NPAH 濃度は、比較的蒸気圧が高く、気温に依存してガス／粒子相への分配比が変化する 4 環構造の PAH のみならず、主に粒子相に存在する NPAH と 5, 6 環構造の PAH も、10 月下旬から上昇し、3 月下旬まで高いレベルを維持していた。しかも、それらの平均濃度は北京より低いですが、昨年と同時期により高かった。大気中 PAH, NPAH 濃度が上昇する期間は中国国内での石炭暖房施設を使用する期間と一致したため、後方流跡線解析法を用いてこの期間に輪島に流れ込む大気を遡って調べた。その結果、中国北部を頻度高く経由することがわかった。また、輪島サイトの大気中 PAH, NPAH の組成をこれまでの調査結果と比較した結果、中国北部の都市である北京、瀋陽のそれらと類似することを明らかにした。これらの事実より、これまでの継続調査の結果と同様に、輪島の大気中 PAH, NPAH の一部は初冬から春先にかけて中国の北部から長距離輸送されていることが確認できた。一方、パッシブサンプラーを用いて捕集したガス成分の分析はいずれも解析できるまでのデータが得られなく、今後の課題として残されている。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) かめだ たかゆき

氏名 亀田 貴之

所属及び職名 京都大学大学院・エネルギー科学研究科 准教授

1. 申請区分 【重点研究・一般研究・随時】
2. 採択番号 2
3. 研究課題名 黄砂粒子と化学物質の相互作用がもたらす越境大気汚染：発がん性ニトロ化多環芳香族炭化水素の非意図的生成に関する研究
4. 研究実施期間 平成 25 年 12 月 1 日 ～ 平成 26 年 1 月 30 日
5. センター担当者（金沢大学環日本海域環境研究センター教員） 松木 篤
6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	亀田 貴之	京都大学大学院・エネルギー科学研究科	准教授	研究総括
分担者	松木 篤	環日本海域研究センター	准教授	大気捕集

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	大気粉じん (多環芳香族化合物)	フィルター	20
分析した試料	大気粉じん (多環芳香族化合物)	フィルター	10

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

本研究は、大気環境中で黄砂表面における多環芳香族炭化水素と中国都市部で高濃度となる大気汚染物質との反応、とりわけ人体に対して有害である発がん性ニトロ化多環芳香族炭化水素の非意図的の生成に関わる反応について模擬大気実験系を用いた実験を行い、黄砂表面が関与する大気内ニトロ化多環芳香族炭化水素生成反応過程を明らかにするとともに、実大気観測によって、長距離輸送中の黄砂表面におけるニトロ化多環芳香族炭化水素生成の実態を明らかにすることを目的とする。温湿度や紫外線照射量、導入ガス分圧などを制御できる模擬大気反応実験チャンバー (設計・構築済み) により、標準黄砂粒子と窒素酸化物 (NO₂) 等ガス状汚染物質との反応を実験的に検討し、能登半島や中国北京等での実環境大気観測の結果とあわせ、中国から輸送される黄砂表面での発がん性物質 (ニトロ化多環芳香族炭化水素) 生成を検証する。

エアロゾルの化学組成に関しては、有機成分に関わる研究は少ない。特に黄砂に含まれる化学成分は、硝酸イオンや硫酸イオンといった無機イオンや、金属成分などについて研究されたものがほとんどである。しかしながら、黄砂が多環芳香族炭化水素やNO₂、硫酸化物 (SO₂) を大量に排出している中国都市部を通過し、それらと共に季節風に乗って日本へ越境移動してくることを考慮すると、黄砂表面を反応場として有機汚染物質、とりわけ蒸気圧の低い多環芳香族炭化水素が変質し、より有害性の高い物質を生成することは十分に考えられる。

本研究により、日本はもとより中国国内、韓国など黄砂の通過地点となる場所において、予期せず生成される有害有機化合物についての基礎的な知見を得ることができ、またそれらによる健康被害の拡大に対して未然に警鐘を鳴らすことができる。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

中国からの越境輸送中の黄砂表面におけるニトロ化多環芳香族炭化水素生成の実態を明らかにするために、日本海に面しており且つ近傍に人為汚染源のない観測地点が必須である。金沢大学能登学舎（大気観測スーパーサイト）は上記条件を満たす観測地点として有望であるため、当該サイトを調査地点とし、春季（黄砂期）の比較参照用として、2013年12月～2014年1月にかけて、ハイボリュームエアサンプラーを用いて大気粉じんを石英繊維フィルター上に捕集した。現在、大気粉じん中の多環芳香族炭化水素およびニトロ化多環芳香族炭化水素を含む多環芳香族炭化水素誘導体の HPLC による分析を進めている。また、黄砂通過地点の大都市である中国北京での粒子状物質捕集にも着手し、国内試料と同様に分析を行っている。

加えて、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多環芳香族炭化水素（上記誘導体の原料化合物）と種々のガス状物質（窒素酸化物およびオゾン）との反応や光反応を行った。その結果、黄砂粒子表面における反応により、多環芳香族炭化水素誘導体の生成が著しく進行することを明らかにした。例えば、黄砂粒子上において基質である Pyrene (Py) は、二酸化窒素とのわずか1時間の反応でその90%以上が反応し、Pyの減少に対応する量の1-nitropyrene (1-NP) が生成した。生成した1-NP自身も、時間の経過と共に二酸化窒素との反応により減少し、反応時間6時間以降にはPyのジニトロ体 (DNP) の生成が確認された。反応時間12時間においてDNPの生成量は最大となり、反応に供したPy量に対して約14%のDNP生成が確認された。参照としてシリカおよびグラファイト粒子を担体とした場合も、モノニトロ体である1-NPの生成収率は非常に高かったが、反応の進行は緩慢で、12時間の反応後においても基質であるPyの転化率はそれぞれ約30%および50%であった。また、いずれの参照粒子上における反応でも、DNPの生成は確認されなかった。今後は上記ニトロ化のメカニズムについて詳細な検討を行うとともに、実大気観測の結果もあわせ黄砂表面が関与する大気内ニトロ化多環芳香族炭化水素生成を検証していく予定である。

本申請によって、実大気中におけるニトロ化多環芳香族炭化水素をはじめとした多環芳香族炭化水素誘導体生成の化学反応に関する有用なデータが取得できるものと見込まれる。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) さかいひでお

氏名 酒井英男

所属及び職名 富山大学大学院理工学研究部 教授 酒井英男

1. 申請区分 【重点研究・○一般研究・随時】
2. 採択番号 3
3. 研究課題名 自然界の物質を対象とする微細磁場の非破壊測定法の開発
4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 山田外史教授

6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	酒井英男	富山大学理工学研究部	教授	実験調査
分担者	山田外史	環日本海域環境研究センター	教授	実験
	川崎一雄	富山大学理工学研究部	助教	実験調査
	中村正祥	富山大学理学部	4 年生	実験調査
	泉 吉紀	富山大学理工学教育部	博士課程 3 年	実験調査

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	岩石や各種の物質 (火山岩, 雷撃電流で帯磁した試料)	ブロック試料, 円柱や平板に整形した試料	10 個
分析した試料	岩石や各種の物質 (火山岩, 雷撃電流で帯磁した試料)	ブロック試料, 円柱等に整形した試料, 粉末試料	15 個

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

申請者等は, 岩石やコンクリート等を対象に, 超伝導磁力計・フラックスゲート磁力計(富山大学)を用いて磁気物性(特に残留磁化)を分析し, 過去の地磁気や雷を研究してきた。ただ研究試料は数 cm 角の大きさであり, 従来は, 微細な 1cm 以下の分解能での磁化研究は困難であった。

研究を進める中で, 高分解能での残留磁化の測定が必要になってきた。研究課題の一つとして, 雷電流の地中伝播に関する研究がある。この課題は, 雷被害の低減や放電物理の解明としても重要であるが, 地中での現象で手つかずの状況であった。それについて, 酒井他(2012, 2013 等)では, 残留磁化を用いる研究を考え有用性を確かめた。そして研究を更に進める為には, 数 cm より微細領域での磁場測定が必要と判明した。

更に, 自然界の残留磁化研究の主要な対象として火山噴出物がある。過去の火山噴火の歴史の解明, 噴火の予測においても, 火山噴出物の磁性の研究は必要となっている。現在は野外から岩石を採取して研究室での測定となっているが, 野外で磁化測定が可能となれば研究は飛躍する。

本申請では, 上記の研究も含めて地球科学でも研究の需要が増えている微細磁場の測定において, センターの山田外史教授が考案し開発された針状磁気プローブが有用であることを, 山田教授との研究検討会での相談から考え付いた。同プローブはセラミック針先端にマイクロ磁気センサを構成した小型の高感度の他に類をみないセンサである。そして, 測定対象まで数 μm の極微小距離での測定を可能としており, これによって, 数 10nT の測定精度で数 10 μm の空間分解能を持って 2 次元の磁気イメージングも可能になっている。

本研究で開発する新たな非破壊の磁気測定法の, 地球科学分野での利用から, 従来, 同分野で未解明であった重要な成果が得られると期待される。

1. 磁気測定システムの開発

超高感度のマグネトインペーダンスセンサ(MIセンサ)と巨大磁気抵抗効果センサ(GMR)を用いた針状の磁気センサプローブで構成される2種類の磁化測定システムを作成した。同システムは、試料を回転して地磁気を除き、試料の磁化の磁場だけを測定できる。人工試料(マグネイトと接着剤の混合)の測定から感度等を検討して基礎データを得た後、自然界の試料を測定した。図1に測定システムを示す。

人工物と自然界の試料の磁性特性は、センター共同利用設備の振動試料磁力計(VSM)で測定した。また、新規装置と従来法による測定結果との対比のために、富山大の超伝導磁力計による測定も行った。

2. 磁気センサと磁化計測

(1) 磁気センサと試料形状

測定システムでは、試料に穴をあけて穴内の磁界計測から磁化を計測する為、幅12mmのMIセンサと幅400μmのGMR針状磁気センサを使用した。測定の際に、MIセンサでは試料に13mmの穴、一方GMRセンサでは1mmの穴をあける必要があり、MIセンサ用では試料35mm、GMRセンサでは5-10mmの立方体試料を計測できる。この状況では、MIセンサの方が、感度はGMRセンサより10倍以上高く、有利であった。岩石では、試料の状況や磁化強度によってセンサを使い分ける必要があるとわかった。

(2) 磁化測定

マグネイトを接着剤に混ぜた人工試料の研究から、測定感度は十分であることを確認した。そして試料サイズとセンサ挿入部の径による磁場影響を検討し、測定に適する試料と穴径を求めた。次に自然界の岩石として、福井県の火山溶結凝灰岩を対象に実験試料を作って測定した。図2は、MIセンサでの試料測定で得たセンサ信号を示す。ノイズの少ない明確な結果が得られた。火山試料に計測用穴を開けての研究から、磁気モント $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ Am}^2/\text{kg}$ の範囲で十分測定できた。

(3) VSMによる磁気ヒステリシス測定

人工物と火山試料の磁気ヒステリシスを調べた結果、疑似単磁区のマグネイト粒子が担うことを確認した。当初目的の一つの雷試料については、野外より収集して既設の超伝導磁力計(富山大)での磁化測定を行った。火山試料についても、超伝導磁力計で測定して対比した結果、本システムによる測定結果と良く合った。

3. まとめ

本研究の新規の磁化測定システムは、自然界の試料の磁化に十分対応できるとわかった。感度は問題ないが、磁化は3次元ベクトルであり現システムでは、2つの直交センサを組み合わせるか、試料を置き換えての測定が必要である。また方向の精度を高めること、穴をあけず測定する方法への改良が次の課題となっているが、これができると自然界の物質の磁化を従来システムより簡便に、野外(携帯による)での測定も可能となる。

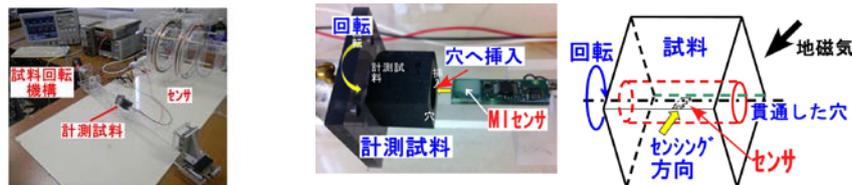


図1. 計測システム(MIセンサ)と計測用試料

試料AS191の計測波形と磁化方向

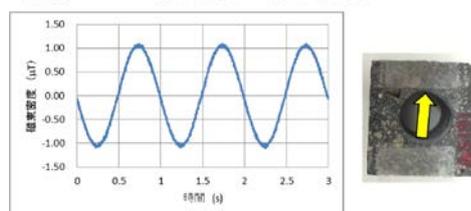


図2. MIセンサによる火山試料の磁化測定で得た信号

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) こばやし まこと

氏名 小林 誠

所属及び職名 金沢医科大学 医学部 呼吸器内科学 助教

1. 申請区分 **【一般研究】**
2. 採択番号 4
3. 研究課題名 抗がん剤の交流磁場併用による薬理作用増強に関する基礎的検討

4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 山田外史・柿川真紀子

6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	小林 誠	金沢医科大学	助教	研究全般
分担者	山田外史	金沢大学	教授	磁場装置管理
	柿川真紀子	金沢大学	助教	細胞培養

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	なし		
分析した試料	なし		

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

がん化学療法では、投薬後に薬剤が全身にまわり副作用を起こす問題や、がん細胞の薬剤耐性の獲得の問題がある。申請グループはこれまでの研究により、シスプラチンなど7種の薬剤について大腸菌における殺細胞効果が交流磁場 (60 Hz, 50 mT) 曝露により増強されること、さらにこの磁場による薬効の増強メカニズムとして、磁場が薬剤の細胞膜透過性に影響を与え、薬剤の細胞内への取り込み量を増加させ、結果として薬理作用が増強されることを明らかにしてきた。本研究ではこの薬理作用増強効果を今日のがん化学療法に併用する技術開発を目標としている。交流磁場を腫瘍部位のみで曝露することで局所的に薬効を高められれば、投薬量を減らし副作用を抑えることのできる、磁場を用いた化学療法の新しい標的治療技術開発が期待できる。そしてこの技術は全ての固形がんが対象になり、化学療法を受けるほぼ全ての患者に適応が期待できるため、高齢化先進国である我が国の持続性、今後ますます増加すると予想される医療費の削減に貢献できる。本技術の開発は健康の維持、安心を享受できる豊かな社会の創成に貢献するものと考えている。

申請者は本申請に関連して科学研究費助成を受けており、下記計画の一部については分担者と共に研究実施中である。これまでの成果として培養細胞を用いた薬理作用評価に必要な実験系の構築を済ませている。研究実施予定期間内で計画を遂行するにあたり、継続して実施可能な十分な研究環境は整っているため問題点は少ない。

本申請では、将来の新規医療技術開発に向けた基礎的検討を行う。今後計画している担癌モデル動物を用いた交流磁場曝露併用療法の有効性検討の足がかりとするため、これまでに示した大腸菌における細胞毒性と同様な効果が得られることを、肺腺がん患者由来 A549 培養細胞を用いて確認する。今日の肺腺がん化学療法で第一選択薬剤として使用される抗がん剤 2 種類 (シスプラチン、カルボプラチン) における磁場曝露を併用した時の薬理作用の変化を細胞障害性試験 (MTT 試験および WST-8 試験) で定量することで、本技術のヒト由来細胞を用いた *in vitro* 条件での効果を確認し、今後の標的治療技術開発に向けた磁場の有用性について評価することを目的とする。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

1. 研究実施内容

ヒト細胞株には、肺腺がん由来A549細胞株とTリンパ性白血病由来Jurkat細胞株を使用した。細胞障害性試験はMTT法とヨウ化プロピジウム(PI)染色法を用いた。A549細胞は10% FBS添加ダルベッコ変法MEM培地で、Jurkat細胞は10% FBS添加 RPMI1640培地を用いて5% CO₂インキュベーターで培養した。MTT試験では96-wellマイクロプレートにそれぞれの細胞を播種し一晩培養後、シスプラチンまたはカルボプラチン添加または薬剤を加えない培地に置き換え、環日センターの交流磁場発生装置を使用し、磁場曝露した。薬剤および交流磁場曝露後の細胞はPBSにて2回洗浄ののち培地交換し48時間または72時間の追加培養を行ったのちMTT試験を実施した。全細胞の50%が死滅する薬剤濃度(50%抑制濃度:IC50)を求め、細胞障害性の効果を判定した。PI法では上記同様に薬剤および交流磁場曝露を行った細胞を追加培養せずにPIにて染色し、フローサイトメーターを用いて死細胞率を求めた。磁場曝露条件の検討項目は次のとおりである。

- 1) 磁束密度: 交流磁場周波数を商用交流の60Hzに固定し、磁束密度を0(対照), 5, 10, 20, 30, 40, 50mTとした。
- 2) 磁場曝露時間: 上記磁場条件(60Hz, 0-50mT)で、曝露時間を0(対照), 15, 30, 60, 240, 360分とし、PI法のみ12時間を追加した。

2. 成果

MTT法では一部の磁場曝露条件において有意差は無いものの僅かな薬理作用増強効果が確認された。PI法で薬剤を加えずに交流磁場(60Hz, 50mT)のみ12時間の曝露したときの死細胞率(図1)は、非曝露群(n=6)で7.5%、磁場曝露群(n=6)で8.1%と8%の増加を示したが、有意差はみられなかった(p=0.168)。

3. まとめ

今回の検討により、Tリンパ由来細胞に交流磁場の印加を行うことで死細胞率の増加傾向が認められた。このことより、僅かではあるがヒト細胞が交流磁場の影響を受けることを示すことが出来た。しかし残念ながら、将来の抗がん剤治療における新規医療技術開発を目標とした交流磁場曝露併用の検討という点では、今回実施した全ての条件において実用性を期待できるほどの薬理作用の変化は確認できなかった。殺細胞効果をより高める磁場曝露条件の探索は、交流周波数の変更も含めて今後行う。

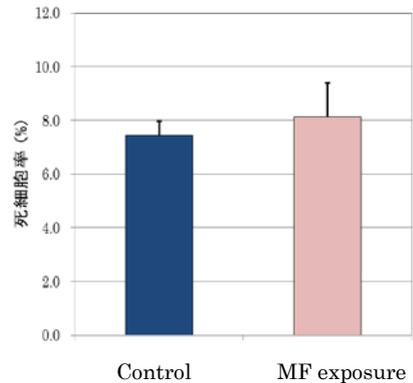


図2 PI法による死細胞率の比較

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) ほんだまきお

氏名 本多牧生

所属及び職名 海洋研究開発機構

地球表層物質循環研究分野 上席技術研究員

1. 申請区分 【重点研究・一般研究・随時】

2. 採択番号 _____

3. 研究課題名 福島原発事故由来の放射性セシウムの海洋堆積物への蓄積に関する研究

4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 長尾 誠也 教授

6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・ 学部生は利用時の 年次	分担内容
申請者	本多牧生	JAMSTEC 地球環境変動領域	チームリーダー	化学組成分析
分担者	川上創	JAMSTEC むつ研究所	研究副主任	放射能測定
	長尾誠也	金沢大学環日本海域環境 研究センター	教授	

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	海底堆積物	粉末状	50
分析した試料	海底堆積物	粉末状	40

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

2011年3月11日に発生した東北沖地震と津波により福島第一原子力発電所（以下福島原発）が損壊、大量の放射性物質が環境中へ放出された。代表的な放射性物質である放射性セシウムの多くは、大気経由で、あるいは汚染水として海洋へ供給された（例えば Honda et al. 2012）。また、最近の報告では、貯蔵タンクから漏水した汚染水が混入した地下水の流出による人工放射性物質の海洋への漏出が継続している可能性が高いことも指摘されている。海洋環境への影響評価および諸外国への説明責任の観点から、これら人工放射性物質の海洋における動態把握は喫緊の課題である。海洋へ放出された放射性セシウムの一部は（生きているものを含む）生物起源物質や陸起源物質に吸収あるいは吸着され海洋内を循環・移動する。福島原発事故発生時、JAMSTEC の西部北太平洋観測定点 K2 と S1 には時系列式セジメントトラップが設置されていた。事故前後に捕集された沈降粒子中の放射性セシウムの測定の結果、福島原発由来の放射性セシウムが一ヶ月以内に水深約 5000 m に到達していたこと、海洋内部へ粒子として鉛直輸送されるのは海洋表層へ供給された放射性セシウムの 0.5% 以下であること等が明らかとなった (Honda et al., 2013)。しかし沈降粒子中の放射性セシウムが外洋域の海底堆積物中にどれだけの時間にどれくらい蓄積されるのかについての調査がほとんど行われてこなかった。そのため放射性セシウムの海洋で滞留時間、海洋からの除去速度を見積もる事が困難な状況である。

今回申請する外洋海底堆積物中の放射性セシウム測定を実施することで、海水、生物、沈降粒子、懸濁粒子、海底堆積物への放射性セシウムの分配状況、濃縮状況を明らかにできるとともに、それぞれにおける滞留時間、海洋からの除去速度等の見積もりが可能となる。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

2011年3月11日の東北沖地震、津波によって引き起こされた東京電力福島第一原子力発電所（以下 FNPP1）事故により海洋へ放出された放射性セシウムの海洋からの除去過程を把握するために2012年7月、JAMSTEC 観測定点（K2：北緯47度／東経160度、水深約5300m、FNPP1からの水平距離約2000km、S1：北緯30度／東経145度、水深約5800m、FNPP1からの水平距離約1000km）においてマルチプルコアラーにより海底堆積物を採取した。全長約20cmの柱状コアを実験室において5mm～2cm間隔でスライスし、乾燥機を使用し約60度で48時間以上乾燥、その後めら製の乳棒・鉢で粉碎した。これらの試料中の放射性セシウム134および137を金沢大学低レベル放射能実験施設で測定した。その結果、K2においては表層0-0.5cmでのみ、S1においては表層0-0.5m、および1.5-3cm層から放射性セシウム（Cs-134）が検出された。その濃度と別途測定したバルク密度を用いて算出された海底堆積物へのCs-134蓄積量（インベントリ）は両地点とも約10Bq m⁻²と見積もられた。数値シミュレーションにより両地点へ大気経由で供給されたCs-134は約500Bq m⁻²と見積もられているので（Honda et al., *Geochemical journal* 2012）、海底へのCs-134インベントリはその2%に相当する。一方、同地点の500mおよび4810mには時系列式沈降粒子捕集装置（セジメントトラップ）が設置され、事故前から沈降粒子が捕集されていた。このセジメントトラップで捕集された沈降粒子としてのCs-134フラックスは500m, 4810mとほぼ同程度で約2～3Bq m⁻²であった（Honda et al., *Biogeosciences* 2013）。従って海底へのCs-134インベントリはかなり大きい結果となった。このことは海底付近（4810m～海底間）を水平方向へ輸送されるCs-134の存在を示唆している。ただしマルチプルコアラーで同時に採集された他の柱状コアからはCs-134が検出されなかった。沿岸堆積物中の放射性セシウムが不均一に分布しており同時に採取した柱状コアの値が大きく異なる事が報告されてきた（例えば Kusakabe et al., *Biogeosciences*, 2013）。従って今回の結果も必ずしもK2とS1の海底堆積物のCs-134インベントリを示しているとは限らない可能性がある。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) さだなが やすひろ

氏名 定永 靖宗

所属及び職名 大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授

1. 申請区分 【重点研究 一般研究 随時】
2. 採択番号 7
3. 研究課題名 アジア大陸から輸送される反応性窒素酸化物およびオゾンの動態に関する研究
4. 研究実施期間 平成25年11月 8日 ~ 平成25年11月 9日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 松木 篤 准教授
6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	定永 靖宗	大阪府立大学 大学院工学研究科	准教授	研究統括 有機硝酸、オゾン観測
分担者	坂東 博	大阪府立大学 大学院工学研究科	教授	窒素酸化物観測
	松木 篤	環日本海域 研究センター	准教授	センター担当者 大気観測

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	反応性総窒素酸化物 硝酸 有機硝酸エステル 窒素酸化物 オゾン 一酸化炭素	すべて気体	連続
分析した試料	反応性総窒素酸化物 硝酸 有機硝酸エステル 窒素酸化物 オゾン 一酸化炭素	すべて気体	連続

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

窒素酸化物は他の汚染物質と比較して、東アジア地域における排出量の増加率が高く、東アジアの大気環境の中で相対的な重要性が高まっている。また、窒素酸化物も他の大気汚染物質と同様、季節風等により我が国へも輸送される。窒素酸化物は反応性が高く、輸送過程で光化学反応し、最終的には硝酸となり、酸性降下物として日本海や日本列島にも沈着しうる。また、光化学反応過程で、オゾンや Peroxyacyl nitrates (PANs) 等の光化学オキシダントも生成する。

本研究では、日本に越境輸送してくる窒素酸化物の総和である反応性総窒素酸化物 NO_y およびその構成成分の動態を把握することを目的に、これらの大気汚染物質の実時間連続観測を行なう。これらの物質の日変動、季節変動等を把握し、大陸から輸送される窒素酸化物について、その詳細な構成成分も含め、動態を明らかにする。また、これらの窒素酸化物とオゾンとの関係性を調べることにより、越境輸送される窒素酸化物のオゾン生成への寄与についても調べる。

近年の日本への越境汚染に関する観測研究は、 $\text{PM}_{2.5}$ に代表されるエアロゾルに関する研究は数多く行なわれている一方、窒素酸化物に関する研究は少ない。しかしながら、窒素酸化物はそれ自身だけでなく、 $\text{PM}_{2.5}$ と同様、近年重要な越境汚染物質である光化学オキシダントの直接の前駆物質である。越境輸送される窒素酸化物の基礎的な知見を蓄積することは、現在でも大陸からの越境汚染由来と考えられる高濃度オゾンが頻繁に観測されている我が国の大気環境対策の戦略を打ち出すにあたり、非常に重要である。

窒素酸化物に越境輸送に関する知見を得るためには、近傍に人為汚染の発生源がないところで観測を行なうのが必須である。また、大陸から陸地を経ずに日本列島に到達する気塊を捕まえるためには、日本海側で観測を行なうことが望ましい。本申請研究で利用する金沢大学能登学舎（大気観測スーパーサイト）はこれらの条件を満たし、観測地点としては最適であると考えられる。よって、このサイトを観測拠点の一つとし、市販および先行研究で開発した装置を持ち込み、窒素酸化物やオゾン等の実時間連続観測を行なう。本申請研究によって、越境輸送される窒素酸化物やオゾンに関しての有用な基礎的な知見を得ることができると期待される。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果 ※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

石川県珠洲市に位置する金沢大学能登学舎内の金沢大学能登半島大気観測スーパーサイトにおいて、 O_3 、 CO 、反応性窒素酸化物 (NO_y) と NO_y の構成成分である、 NO_x ($=NO$ 、 NO_2)、無機全硝酸、peroxyacyl nitrates (PANs) および有機硝酸エステル (ANs) の連続観測を行なった。 O_3 と CO については市販の装置を用い、それ以外の成分については、先行研究で開発した装置を用いて観測を行なった。本報告書では、 NO_y とその構成成分、特に PANs, ANs についての動態解析を行なった結果について述べる。

PANs, ANs の動態解析については、2012年12月～2013年7月の期間について行なった。なお、2013年4月については、PANs, ANs の測定装置が故障し、修理を行なっていたため、欠測である。珠洲に到達する気塊を後方流跡線解析により飛来経路別に区分し、由来別・月別に PANs・ANs 濃度を月平均し、その季節変動を調べた。その結果、中国・韓国由来の気塊のときに PANs, ANs 濃度が高い傾向を示す月とそうでない月が存在した。具体的には、PANs については12月～3月、ANs に関しては12月～5月に中国・韓国由来の気塊の場合、濃度が高くなる傾向が見られた。

このような違いが見られた原因は、PANs・ANs 濃度を支配する要因が季節によって異なるためと考えられる。冬季～春季にかけて気温が低く日射量が少ない月は、PANs・ANs の寿命は長くなり、近傍での光化学反応による PANs・ANs 生成は少なくなる。一方、春季～夏季にかけて気温が高く日射量が多い月は、寿命が短くなり、近傍での光化学生成は多くなる。以上のことを考慮すると、中国・韓国由来の濃度が高い月の PANs・ANs 濃度は長距離輸送によって支配され、その他の月の濃度は近傍での生成反応によって支配されていると考えられる。

このような濃度支配の要因が変わることは汚染物質の日内変動からも見ることができる。一般的に、汚染物質の長距離輸送と観測地点の日射量とは相関が見られないため、汚染物質の濃度変動が長距離輸送によって支配される場合は、日内変動に規則性が見られない。一方、汚染物質濃度が観測地点近傍での光化学生成によって支配される場合は、日中に高濃度となる日内変動が見られる。珠洲で観測された PANs, ANs についても、中国・韓国由来の濃度が高い月は、PANs・ANs とともに規則的な日内変動を示さなかった。一方、その他の月は、PANs・ANs とともに夜間は濃度が低く日中は濃度が高いという規則的な日内変動を示した。以上の結果から、日内変動の視点でも、中国・韓国由来の濃度が高い月の PANs・ANs 濃度は長距離輸送によって支配され、その他の月の濃度は近傍での生成反応によって支配されていることを支持していると考えられる。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

提出年月日 平成 26 年 5 月 22 日

(ふりがな) あなつく かんたちやわな

氏名 アナック カンタチャワナ

所属及び職名 キングモンクット工科大学・准教授

1. 申請区分 【一般研究】
2. 採択番号 8
3. 研究課題名 力学的刺激の骨再生に及ぼす影響とその利用法に関する研究
4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 田中 茂雄
6. 研究組織

	氏名	所属	職名/大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	アナック カンタチャワナ	キングモンクット工科大学	准教授	チタン合金担体の作製
分担者	田中茂雄	金沢大学環日本海域環境研究センター	准教授	チタン合金担体を用いた再生骨の培養
	山下裕貴	金沢大学大学院自然科学研究科	修士 1 年	再生骨への力学的刺激付与と力学的特性評価

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	チタン合金培養担体	多孔質金属固体 (10×10×10 mm 程度の直方体)	20 個
分析した試料	本年度は、チタン合金培養担体の設計・作製方法の検討が行われ、来年度、分析予定である。		

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

高齢者の半数以上が罹患する骨粗鬆症では、骨密度低下により容易に骨折が生じる。骨折により、身体活動能力の著しい低下 (生活の質の低下)、認知症の誘発、そして介護のための家族負担増大など甚大な社会負担を招くことから、高齢社会において特にその有効な予防・治療法の確立が望まれている。骨折治療で現在用いられている人工骨は金属製やセラミック製であるが、その硬質で高剛性な力学的特性により周囲骨には荷重が伝わらず、そのため骨の適応的リモデリングにより骨吸収が生じる。この骨吸収により界面でのゆるみが生じ、人工骨の長期使用が難しいものとなっている。逆に人工骨の剛性が低すぎる場合、周囲骨は過度の荷重を担うことになるため骨折が生じ易くなる。生体骨と同等の力学特性を持つ人工骨や再生骨が実現できればこのような問題が解決でき骨折や骨粗鬆症治療を飛躍的に改善できる。

本研究は、患者自身の幹細胞を利用して培養下で再生される再生骨に着目し、再生骨に対し生体骨と同等の力学的特性を与える手段として、力学的刺激を用いることを特色としている。本研究の目的は、①力学的刺激が再生骨の石灰化を促進するためのより良い環境、特に刺激パターンと細胞の足場材 (担体) について調査すること、および、②力学的刺激により再生骨の力学的特性がどの程度改善されるかを調査することである。特に、本申請は目的①における足場材の調査に係わるものである。

チタン合金は、人工骨に使用される生体適合性に優れた金属であるが、一般的に、生体骨よりも高剛性であるため力学的適合性には劣る。本研究では、再生骨用の細胞足場材 (担体) として低剛性化が可能な超弾性形状記憶合金 (Ni-Ti) を利用することに着目した。本申請では、多孔質 Ni-Ti の気孔率が及ぼす再生骨の力学特性への影響と、さらには、力学刺激が同再生骨内の骨芽細胞の石灰化に及ぼす影響について調査することを目的とした。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果 ※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

平成26年2月24日～26日に第1回の研究打合せを金沢大学で実施し、共同研究の実施に向けた情報交換と実験計画についての確認を行った。2月23日にタイより金沢に到着し、2月24日に共同研究成果発表会を行い、本申請課題に関連する研究テーマについて学生を交えディスカッションを行った。2月25日、田中准教授と本申請課題を進め方や具体的な内容について意見交換を行い、来年度より開始予定の実験の計画や打ち合わせの日程について協議した。今回の第一回の打ち合わせ内容は、主に多孔質ニッケルチタン合金の作製方法とそれを培養担体として用いた場合の培養法・刺激方法についてであった。以下にその検討内容の詳細を述べる。

【多孔質ニッケルチタン合金の作製について】

多孔質ニッケルチタン合金は、燃焼合成法に発砲助剤を併用することで作製され、発砲助剤の量や種類を調整することで気孔率を変化させる。気孔率は、再生骨内への骨芽細胞の導入や再生骨内での石灰化促進において主要な決定因子であるため、その最適範囲の特定は重要である。本研究では、生体海綿骨の気孔率がおよそ90%程度であることを考慮して、これを基準にいくつかの気孔率で多孔質ニッケルチタン合金を作製する。以上については来年度より、タイキングモンクット工科大にて実施予定である。

【培養方法および評価法について】

多孔質ニッケルチタン合金担体が出来次第、金沢大学へ送付し、同担体を用いた細胞培養実験を開始する。異なる気孔率の担体を用いて作製した培養再生骨の石灰化状態および力学的特性を比較することで望ましい気孔率の特定を試みる。この実験では、ラット骨芽細胞を多孔質チタン合金内に骨形成促進因子を含む培地と共に播種・培養することで再生骨を構築し、内部での骨芽細胞による骨基質形成と石灰化の様子を組織学的分析およびマイクロCT計測により評価する。さらに、再生骨に対し準静的圧縮力学試験を実施し、剛性や強度といった基本的な力学的特性を評価し、また、生体骨の力学的特性との一貫性についても検証する。

【力学刺激について】

来年度後半、力学刺激の有無により上記の再生骨の特性がどのように影響されるかを金沢大学にて調査する予定である。力学刺激を再生骨へ与える方法としては、金沢大学、田中准教授が開発したピエゾ型力学刺激装置を用いることにした。有効な力学刺激の与え方の探索を行う予定であるが、刺激波形の周波数やランダム性といった田中准教授が現在取り組んでいる骨芽細胞の刺激応答性に与える影響因子に関するテーマとの連携を考えながら探索を行う予定である。なお、力学刺激の再生骨へ与える効果の評価方法は前述のものと同じである。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) いたい たかあき

氏名 板井 啓明

所属及び職名 愛媛大学沿岸環境科学研究センター・特任講師

1. 申請区分 【重点研究・一般研究・随時】

2. 採択番号 9

3. 研究課題名 琵琶湖北湖盆底泥からのマンガン・ヒ素溶出機構の解明

4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 29 日 ～ 平成 25 年 11 月 1 日

5. センター担当者（金沢大学環日本海域環境研究センター教員） 福士 圭介

6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	板井啓明	愛媛大学沿岸環境科学研究センター	特任講師	陰イオン分析
分担者	福士圭介	金沢大学環日本海研究センター	助教	機器分析指導
	森下洋平	愛媛大学理学部	B3	堆積物粒度分析

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	天然水	液体 (プラスチック容器に保存)	100
分析した試料	天然水	液体 (プラスチック容器に保存)	50
	堆積物	固体 (プラスチックバッグに保存)	50

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

琵琶湖湖底堆積物の表層数センチメートルに、生態毒性の高いマンガン(Mn)・ヒ素(As)が高濃縮している事実は、予めから指摘されてきた。この現象は湖のほぼ全域で観測され、濃集層中の Mn・As 濃度は、それぞれ地殻平均の数 10 倍・数 100 倍に達する。表層に濃縮したこれらの元素は、環境が還元的に変化すると容易に湖水へと溶出する。濃集層中の Mn・As 総量は、湖水への溶存態総量よりも圧倒的に多く、大規模な溶出が生じると生態系へも影響が及ぶと考えられる。

今回、大量溶出の問題提起に至ったのは、湖底の最低溶存酸素レベルが経年的に低下しており、無酸素化すらも現実的な事態となってきたためである。琵琶湖湖底の貧酸素化は、富栄養化が深刻であった高度成長期以降に問題視され、環境修復政策により現在は貧～中栄養状態へと変化したが、溶存酸素レベル(DO)の年最低値は減少の一途を辿っている。このような背景から「貧酸素化にともなう琵琶湖表層堆積物中 Mn・As の大量溶出と生態リスク評価」が喫緊の課題と考え、本研究に着手した。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

2013年5/23, 6/6, 7/18, 8/22, 9/30, 11/21, 12/24, 1/24, 2/24日に、琵琶湖北湖の3地点(D, F, G:それぞれ水深が91, 68, 72 m)から採水した水を分析に供試した。各水試料は、表層から10, 20, 30, 40, 50 m (D地点のみ60, 70 mまで)、および湖底から1, 5, 10 mで採取したものをを用いた。各水試料について、主要・微量成分の分析用に、(i)ろ過(主要成分分析用)(ii)ろ過+硝酸添加(pH<2)(溶存態成分分析用)(iii)硝酸添加(pH<2)(懸濁態成分分析用)の3種類の処理を実施した。(ii)および(iii)の試料について、Mnを含む20種類の微量元素濃度をICP質量分析計で測定した。また、主成分濃度を金沢大学設置のイオンクロマトグラフィ装置で分析した。

水温の深度分布を解析したところ、5-12月にかけて全地点で水温躍層が観測された。9月以降は表層水の冷却により水温躍層深度が下降し、F, G地点では12月に、D地点では2月に表層から深層までの水温が一定になった。湖底付近のDOは、水温躍層形成期間を通して次第に減少する傾向を示した。D, F, G地点における湖底直上1 mのDOは、5月にはそれぞれ9.54, 9.37, 9.41 mg/Lであったのに対し、11月は4.94, 5.81, 5.90 mg/Lであった。表層水の鉛直混合により、F, G地点では12月にDOの回復傾向が認められ、1月には完全に回復した。D地点では2月にDOの回復傾向が認められた。

Mn濃度の深度分布を解析したところ、溶存態Mn濃度(DMn)は、躍層深度が低下しはじめる9月以降、全地点で増加傾向を示した。各地点において、DOとDMnは良い負の相関を有し、F, G地点では11月に、D地点では1月に最大値を記録した。しかし、D, F, G地点におけるDMnの最大値は、それぞれ2.8, 2.9, 114 μg/Lであり、G地点では他の二地点の約40倍高値が観測された。湖底付近のDMnは、(i)堆積物からのMn溶出フラックスと、(ii)湖水中での酸化速度、のバランスで決定される。(i)に影響する要因としては、(a)堆積物表層のMn濃度、(b)堆積物-水間のMn分配比(酸化還元電位に依存)が挙げられる。しかし、要因(a)については、D, F, G地点における表層堆積物(0-2 cm)のMn濃度はそれぞれ4.2, 3.5, 4.8% (dry wt.)で、G地点のDMnが際立って高値である理由を説明できるほどの差はなかった。また要因(b)については、昨年度実施した室内実験によるD, F, G地点での溶出フラックスは、それぞれ39, 5.4, 7.4 g/m²/yearであり、やはりDMnの順位と一致しなかった。したがって、地点間におけるDMnの差の説明要因として、湖水中での酸化速度の差が影響していると推測される。D, F, G地点の11月における懸濁態Mn濃度(PMn)/DMnを算出したところ、それぞれ31, 25, 2.6であった。G地点のPMn/DMnは際立って低く、Mn²⁺(溶存態)→MnO₂(懸濁態)の酸化速度が小さいという仮説と調和的であった。

湖水の調査により、(i)湖底付近のDMnは各地点のDOに規制されていること、(ii)地点間で湖水中DMnの酸化速度に差があること、が示唆された。本年度の調査では、湖底の最低DOレベルは4 mg/Lを下回ることがなく、深刻な低酸素状態にはならなかった。しかし、湖底からのマンガン溶出は、湖底のDOが6 mg/L程度から発生していた。三地点の結果を総合すると、顕著なマンガン溶出が起きる湖底DOの閾値は6-7 mg/L程度と考えられる。溶出したマンガンが速やかに酸化されるという観測結果は、Mn²⁺の酸化過程でDOが消費され、低酸素化傾向を加速させる可能性をも示唆している。本研究成果は、将来起こりうるマンガン大量溶出イベントを予測するための基礎データとして有効だと考えられる。

なお、上記成果とは別に、北湖全域における湖底堆積物中Mn量の把握のため、24地点でコア採取を実施し、Mn濃度を測定済みである。この集中調査は9/16に発生した滋賀県地域における観測史上最大の豪雨の丁度一ヶ月後であったため、非定常時の堆積物流入挙動を評価するため、金沢大学設置のレーザー散乱型粒度分析装置を利用した。この結果から、安曇川沖では一度のイベントで通常時の数十年分に相当する堆積物が堆積したことがわかっており、これも別途成果報告予定である。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) かつた ながよし

氏 名 勝田 長貴

所属及び職名 岐阜大学教育学部准教授

1. 申請区分 【一般研究】
2. 採択番号 10
3. 研究課題名 北海道大沼の湖沼堆積物に見られる縞構造の形成過程の解明
4. 研究実施期間 平成 26 年 1 月 8 日 ～ 平成 26 年 1 月 8 日
平成 26 年 1 月 22 日 ～ 平成 26 年 1 月 25 日
平成 26 年 3 月 13 日 ～ 平成 26 年 3 月 14 日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 長尾誠也
6. 研究組織

	氏 名	所 属	職名／大学院生・ 学部生は利用時の 年次	分担内容
申請者	勝田長貴	岐阜大学	准教授	試料採取、分析全般、総括
分担者	長尾誠也	金沢大学	教授	分析及び結果の ディスカッション
	落合信也	金沢大学	博士研究員	測定補助 (DOC)

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	該当なし		
分析した試料	大沼の湖水	液体	14

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

本研究は、北海道南部・渡島大沼において、夏季及び冬季（結氷期）の水質観測にもとづき、湖底堆積物に見られる菱マンガン鉱 ($MnCO_3$) の形成過程を解明することを目的としている。2012年6月、渡島大沼の最深部（水深11.7メートル）において、ピストンコアラーにより湖底堆積物コア（ON12C、全長3.92メートル）が掘削された。申請者らは、このコア解析を行った結果、珪藻殻を主体とする堆積物中に菱マンガン鉱の薄層が律動的に分布することは見出した。菱マンガン鉱は、菱鉄鉱 ($FeCO_3$) と固溶体を成し、近年注目される福井県水月湖の湖底堆積物の年層は菱鉄鉱によって作られており、その年層の解析から5万年に及ぶ精密な時間軸の復元が行われた。一方で、水月湖を含めたこうした湖底堆積物の縞構造に対する認識は、火山灰層や植物遺体14Cの年代差と縞の計数の対比から、経験的に年層と見なしているにすぎない。とりわけ、水月湖では、江戸時代の人為的改変による海水の流入に伴い、現在では年層の生成メカニズムを解明することが困難な湖水環境となっている。

以上の経緯により、本研究は、夏季と冬季における湖水と懸濁物の分析によって、菱マンガン鉱の形成時期と水質条件を実証的に明らかにする。一般に、湖沼における菱鉄鉱および菱マンガン鉱は、夏季の温度躍層と従属栄養最近による有機物分解で貧酸素化した深層水塊において、有機物分解による重炭酸イオンと、還元化した底質から溶出した Fe^{2+} と Mn^{2+} が反応して作られる堆積同時生成物 (syndimentary product) とされている。本計画では、この仮説に基づき、ON12Cの掘削地点の水塊において、鉛直方向に対して約2メートル毎の試料採取と共に、水質（水温、pH、酸化還元電位、溶存酸素濃度、導電率）の測定、水の化学成分（陽イオン、陰イオン）、溶存態及び懸濁態のマンガン濃度の分析と、当該施設にて溶存有機炭素 (DOC) 濃度の定量分析を行う。

本研究により、季節変動による湖水の化学成分の動態が明らかになることが期待され、この変動と堆積物中の化学組成が対応付けられれば、ON12Cコアに見られる構成要素の変動の時間スケールや火山灰層の形成年代に制約を与えることが可能となり、延いては、有史以来の記録が乏しい北海道の環境変動や噴火活動の歴史の高精度復元へとつながる。

【利用・研究実施内容】

渡島大沼の0N12C コア掘削地点（水深 11.7メートル）において、夏季と冬季に水質観測を実施した。観測日は、平成 25 年 7 月 1 日と平成 26 年 1 月 23 日である。現地では、採水機を用いて、水試料の採取ならびに水質測定（水温、pH、酸化還元電位、溶存酸素、導電率、アルカリ度）を行った。観測深度は、夏季が 6 地点（0, 2, 4, 7, 9, 11メートル）、冬季が 7 地点（0, 2, 4, 6, 8, 10, 11メートル）である。

水試料のうち、陽イオン、陽イオン、栄養塩、窒素同位体比の各測定試料は、採取後に 0.45 μm メンブレンフィルタで濾過を行った。さらに、陽イオン測定試料については、硝酸により酸固定処理を行った。溶存有機炭素（DOC）と全窒素（TN）の測定用試料については、焼成処理済みの濾過器とガラスフィルタを用いて濾過した。懸濁物試料は、約 1 リットル分の水試料を使って、ニュークリポアフィルタにより取り分けられた。

陽イオン濃度の定量には ICP-AES、陽イオン濃度の決定ではイオンクロマトグラフィーが用いられた。定量したイオン種は、陽イオンが全 Fe, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} 、陰イオンが F^- , Cl^- , HNO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} であり、イオンバランスは 3% 以内で求められた。また、TOC と TN の定量については、金沢大学低レベル放射能実験施設（LLRL）に設置された溶存有機炭素計（TOC-V_{CSN}）を用いて行われた。

【得られた成果】

渡島大沼の水塊は、夏季に温度躍層、冬季（結氷期）に密度成層がそれぞれ形成される。夏季の温度躍層は、水深 7~9メートルの範囲において、19.1~15.8°C の急激な水温低下として、一方、冬季の密度成層は、湖水面から湖底にかけて 0.5~3.2°C の漸近的な低下により特徴づけられる。水塊の化学的性質は、これらの成層構造にもとづき変化する。

夏季における水深 9~11メートルの水塊では、貧酸素水塊（2~3 mg/L）が形成され、そこでは、菱マンガン鉱の生成に関わる成分として、 Mn^{2+} が 7.37 (mg/L) の高濃度で溶存すると共に、アルカリ度が 1.00 (meq/L)、DOC が 2.0 (mg/L)、TN が 1.1 (mg/L) であった。これは、水深 9メートル以浅に比べて、 Mn^{2+} が約 2000 倍、アルカリ度が約 2 倍、DOC が約 1.5 倍、TN が約 5 倍、の分だけ高濃度に存在することを示すものである。

これらの成分は、水深 11メートルでの水塊が還元化していること（酸化還元電位が -53 mV）、珪藻ブルーミングが生じていたことから、バクテリアによる死骸珪藻の分解により底質から溶出してきたものと考えられる。さらに、この水塊では、 MnCO_3 に対する飽和度指数が正の値（0.13）を持つことから、菱マンガン鉱が水塊で自生していることが明らかになった。

冬季（結氷期）においては、湖水面から湖底にかけて溶存酸素濃度は低下傾向（11.42~5.84 mg/L）を示すものの、夏季の深層水で見られた菱マンガン鉱に関わる成分の顕著な変化は認められなかった。また、いずれの水深でも水塊は MnCO_3 に対して不飽和であった。その一方で、深層水塊の SO_4^{2-} 濃度は、夏季が 49.5 (mg/L) であるのに対して、冬季は 101.9 (mg/L) と顕著な差が見られた。 SO_4^{2-} が湖水中に高濃度で存在する理由は、集水域に存在する火山性（北方の駒ヶ岳）起源の湧水と考えられ、夏季における SO_4^{2-} の減少は、バクテリアによる有機物分解での消費が原因と考えられる。

以上の結果から、湖底堆積物に見られた薄層は、夏季の貧酸素深層水塊での菱マンガン鉱の沈積で生じたものであり、1年に1枚作られる年層であると結論づけられる。今後の課題として、懸濁物中のマンガン濃度と菱マンガン鉱の存在と、堆積物に見られる菱マンガン鉱の含有量の周期的な変動要因を検討していく予定である。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) さくま ひろし

氏名 佐久間 博

所属及び職名 物質・材料研究機構 主任研究員

1. 申請区分 【重点研究・一般研究・随時】
2. 採択番号 11
3. 研究課題名 石油や毒性有機物の回収に向けたカルサイトの表面改質

4. 研究実施期間 平成 25 年 10 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 福士 圭介

6. 研究組織

	氏名	所属	職名/大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	佐久間 博	物質・材料研究機構	主任研究員	実験・データ解析
分担者	福士 圭介	金沢大学	准教授	実験

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	カルサイト 塩水溶液 (NaCl + MgSO ₄)	固体	10
		液体	10
分析した試料	塩水溶液 (NaCl + MgSO ₄)	液体	12

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

鉱物表面と水や有機分子間の相互作用の制御は、低エネルギーコストでの石油・天然ガスの回収、および環境からの毒性物質の除去に決定的な役割を果たす。我々は、水・有機物どちらにも親和性の高い炭酸カルシウムに着目し、その表面の性質をイオン交換によって改質することを目指している。これまでに、炭酸カルシウムを主成分とする石油の貯留岩に Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ を溶存した人工海水を注入すると、石油の回収率が 30% 向上することが、実験室スケールで明らかにされている (Zhang *et al.*, 2007, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*)。しかしながら、そのメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、炭酸カルシウムの主要鉱物であるカルサイト表面に着目し、カルサイト表面が人工海水に接した際に、表面に Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ がどのような影響を与えているかを明らかにすることを目的とする。

どのような条件でカルサイト表面にイオンが取り込まれるか、を明らかにすることができれば、効率的な石油の回収率向上・環境からの毒性物質の除去に大きな貢献ができる。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

本課題の申請時には、カルサイト (CaCO_3) の粒径分布を粒度分布測定装置で計測する予定であったが、フルイで粒度分布を揃えた試料を準備したため、この計測を実施せず、誘導結合プラズマ発光分析と高速液体クロマトグラフィーの計測に集中した。

[試料準備]カルサイトの粒径が異なる試料を準備した。粒径(Φ)異なる3つの試料1. $1.0\text{ mm} > \Phi > 850\ \mu\text{m}$ 、2. $600\ \mu\text{m} > \Phi > 500\ \mu\text{m}$ 、3. $120\ \mu\text{m} > \Phi > 100\ \mu\text{m}$ を5gずつ準備し、 MgSO_4 を溶解させた人工海水50 mLに浸漬し、半分を室温で、残りの半分を70°Cで一晩保持した。これらの人工海水をろ過し、溶液に含まれるイオンの濃度を誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES) と高速液体クロマトグラフィーで計測した。

[ICP-OESによる分析] ICP-OESでは、人工海水中の陽イオン濃度を計測した。Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Naの7種を測定対象とした。この陽イオン濃度と、カルサイトを浸漬させる前の陽イオン濃度から、カルサイトに吸着した陽イオンの数を測定できると考えた。カルサイト浸漬前の人工海水中にはMgが20.2 ppm溶解している。カルサイトの浸漬後には、粒径の大きなカルサイトを浸漬した場合には14%、粒径が小さい場合には24%のMgイオンが溶液から取り除かれた。これはより表面積の大きな、小さい粒径分布を持つカルサイト表面を浸漬させた試料で、より多くのMgイオンが取り除かれたことを示し、カルサイト表面にMgが吸着した結果、溶液中のMgイオンが取り除かれたと考えることができる。今回の結果では、室温と70°C間の温度効果は見られなかった。これは、溶液の攪拌が十分でなかった可能性があり、新たに加熱攪拌装置を用いて、試料を準備する必要がある。

[高速液体クロマトグラフィーによる分析] 本測定では溶液中の硫酸イオンの変化を測定した。結果としてどの試料でも7~10%の SO_4^{2-} がカルサイトに吸着したことを示し、カルサイトの粒径分布との系統的な対応が見られなかった。この結果を解釈する前に、溶液の攪拌をさらに精密に制御し、1晩でイオンがカルサイト表面と平衡に達したかどうかを確認する必要がある。それでも同じ結果であれば、 SO_4^{2-} がカルサイトに吸着するメカニズムを考察する必要がある。

本研究によって、人工海水中のMg, SO_4 イオンがカルサイトに吸着することがわかってきた。このことは、人工海水と接したカルサイト表面の親水性・親油性が変化することを示唆しており、さらに詳細に表面での置換反応を考察することが必要である。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) ちょう だいしゅう

氏 名 張 代洲

所属及び職名 熊本県立大学 環境共生学部 教授

1. 申請区分 【一般研究】
2. 採択番号 13
3. 研究課題名 九州沿岸地域と北陸沿岸地域のバイオエアロゾルの比較
4. 研究実施期間 平成26年02月25日 ~ 平成26年02月27日
平成26年03月06日 ~ 平成26年03月07日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 柿川 真紀子
6. 研究組織

	氏 名	所 属	職名／大学院生・ 学部生は利用時の 年次	分担内容
申請者	張代洲	熊本県立大学環境共生学部	教授	研究統括
分担者	柿川真紀子	金沢大学環日本海域環境研究センター	助教	分析協力と指導
	村田浩太郎	熊本県立大学環境共生学研究科	博士後期1年	分析・解析

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料			
分析した試料			

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

研究目的：近年，空気中に浮遊する微生物あるいは生物由来の粒子は「バイオエアロゾル」と呼ばれ，気候や生態系，健康への影響について関心が集まっている．とくに日本はアジア大陸の風下であることから，黄砂などの大陸気団の飛来に伴う微生物の越境拡散が注目されている．日本海に面した地域と東シナ海に面した地域におけるバイオエアロゾルの比較が可能になれば，アジア大陸から海洋上空を経て日本列島に飛来するバイオエアロゾルの実態が初めて明らかになる．本研究の目的は，九州沿岸部で採取されたバイオエアロゾルと北陸沿岸部で得られたバイオエアロゾルを比較して，アジア大陸方面から日本海あるいは東シナ海を経由して飛来した大陸性気団中バイオエアロゾルの遺伝子レベルでの類似性・相違性を解明することであった．

異なる海域の沿岸部で同様の方法を用いてバイオエアロゾルが比較された例はきわめて少ない．また，本研究ではアジア大陸気団を採取するために気象条件を吟味し，低気圧および高気圧の通過前後に着目してサンプルを採集した．くわえて，短時間で得られた空気中浮遊粒子サンプルを解析することで，単一の空気塊中のバイオエアロゾル情報を得ることができる．

期待される成果：アジア大陸から海洋上空を経由して日本列島に飛来するバイオエアロゾルの健康影響評価を行うための基礎データとなり，特殊な代謝機能や病原性を有する微生物の特定やリスク評価研究への発展が期待される．また，バイオエアロゾルを組み込んだ気候モデルや生態モデルにも利用可能なデータを提供する．

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

本研究では九州沿岸部で採取された細菌と北陸沿岸部で得られた細菌を比較し、アジア大陸方面から海洋上空（日本海、東シナ海）を經由して飛来した細菌の遺伝子レベルでの類似性・相違性を求めた。2013年3-4月に九州沿岸地域である熊本市及び天草西海岸において空气中浮遊粒子をフィルター上に採集した。サンプルから浮遊微生物の数濃度の分析を行った。日本海沿岸部あるいは上空においては、Maki et al.(2013)をはじめとして2008~2010年の春期・秋期の結果がすでに得られている。これらと同様の方法を用いて、天草で採集したサンプルから細菌DNAの抽出・塩基配列の解析を行っている。

2011年10月から2013年4月にかけて、熊本市と周辺地域においてアジア大陸の非黄砂気団が流入する低気圧、高気圧の通過時に空气中生細菌・死細菌の濃度を調査した。図に低気圧通過に伴う空气中細菌濃度および浮遊粒子数濃度の変動の一例を示す。前線通過後の気塊はアジア大陸から北西太平洋方面へ効率的に細菌を輸送し、 10^5 cells m^{-3} のオーダーの細菌量と低い生存率が特徴であった。細菌の濃度は粗大粒子に比例し、過去の調査により黄砂時に1~2ケタ高くなったことが分かった。一方、高気圧下や前線通過前の気塊中の細菌は低い存在量と高い生存率であり、長距離輸送された細菌にくわえて周辺地域から放出された細菌も含まれていたことが示唆された。

Maki et al. (2010)は黄砂時に珠洲市の上空10mと600mで塩分耐性を持つ細菌株を分離した。16S rDNA解析により、得られた細菌群は *Bacillus cereus* と *Bacillus subtilis* のグループに属する4つの系統に分類された。黄砂時には塩分耐性を有する *Bacillus* 属の細菌が空气中で生存していることが明らかにされた。Kobayashi et al. (2011)は能登半島上空3500mにおいても *Bacillus* 属の細菌が生きた状態で存在していることが確認された。また、Maki et al. (2013)は能登半島上空800mと3000mの空気を気球と航空機を用いた観測で、黄砂時の空気には細菌を含むエアロゾル粒子が多く含まれており（細菌、鉍物ともに 10^6 m^{-3} オーダー）、塩分耐性をもつ細菌も分離培養できた。シベリア方面からの気団時はエアロゾル粒子が少なく（検出下限以下）、塩分耐性を持つ細菌も分離培養出来なかった。砂漠方面からの気団時の細菌群集の多くは *Bacillus subtilis* などの *Firmicutes* 門の細菌が占めており、培養された塩分耐性細菌の種類と一致していた。一方、シベリア方面からの気団時は *Actinobacteria* 門と *Proteobacteria* 門が多くを占めていた。

熊本では主に空气中細菌量と生存状態に着目して研究を行ってきており、寒冷前線通過後のアジア大陸からの気団の吹き出しによって非黄砂気団が 10^5 cells m^{-3} オーダー、黄砂気団が 10^6 cells m^{-3} 以上オーダーの細菌が輸送されていることが示されている。これに対して、能登半島上空ではアジア大陸の乾燥地域方面からの黄砂気団の流入時、細菌の濃度が 10^6 cells m^{-3} オーダーの結果があった。また、空气中から主に *Bacillus* 属の細菌が検出されている。2月下旬~3月上旬には天草において採取されたサンプルからDNAの抽出を行う予定で、今後、九州における大陸気団時の細菌優占種について能登半島と違いがあるか調べていく。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) ひらの よしあき

氏名 平野 義明

所属及び職名 関西大学化学生命工学部化学・物質工学科・教授

1. 申請区分 **【一般研究】**
2. 採択番号 14
3. 研究課題名 力学的刺激の骨再生に及ぼす影響とその利用法に関する研究
—分化誘導ハイドロゲルを用いた担体素材—
4. 研究実施期間 平成25年 12月 1日 ~ 平成26年 3月 31日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 田中 茂雄
6. 研究組織

	氏名	所属	職名／大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	平野義明	関西大学化学生命工学部	教授	分化誘導ハイドロゲルの設計と合成
分担者	田中茂雄	金沢大学環日本海域環境研究センター	准教授	分化誘導ハイドロゲル担体を用いた再生骨の培養
	山下裕貴	金沢大学大学院自然科学研究科	修士1年	再生骨への力学的刺激付与と力学的特性評価

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	分化誘導ハイドロゲル	ゲル状	分化誘導ハイドロゲル
分析した試料	本年度は、分化誘導ハイドロゲルの設計および作製方法の検討が行われ、来年度、分析予定である。		

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

高齢者の半数以上が罹患する骨粗鬆症では、骨密度低下により容易に骨折が生じる。骨折により、身体活動能力の著しい低下（生活の質の低下）、認知症の誘発、そして介護のための家族負担増大など甚大な社会負担を招くことから、高齢社会において特にその有効な予防・治療法の確立が望まれている。現在、骨折治療で現在用いられている人工骨は金属製やセラミック製であるが、その硬質で高剛性な力学的特性により生体骨との界面において摩耗やゆるみが生じ、ライフタイムの長期使用に耐えられない。そのため、患者に対し再度の人工骨置換手術が必要となる。もし生体骨と同等の力学特性を持つ人工骨の実現できればこの問題が解決でき骨粗鬆症治療を飛躍的に改善できるが、このような観点での人工骨開発は進んでいない。そこで我々は、患者自身の幹細胞を利用して培養下で再生される再生骨に着目した。再生骨の構成素材は生体骨とほぼ同じため、その力学的特性を限りなく生体骨のそれに近づけることが可能であると考えられる。しかしながら、再生骨の石灰化度を生体骨並みにするためには数か月以上の長い培養期間を要すること、すなわち、培養細胞の石灰化能が弱いことが課題であった。本研究では、再生骨に対し生体骨と同等の力学的特性を与える手段として、力学的刺激という副作用のない非薬物的刺激手法を用いることを特色としている。力学的刺激が骨形成を促進することは従来知られており、近年、培養下の骨芽細胞に対しても力学的刺激は有効な物理刺激であることが明らかとなっている。

本研究の目的は、①力学的刺激が再生骨の石灰化を促進するためのより良い環境、特に刺激パターンと細胞の足場材料（担体）について調査すること、および、②力学的刺激により再生骨の力学的特性がどの程度改善されるかを調査することである。本研究により、生体骨と同等の力学的特性を有する再生骨の実現が期待される。本申請は目的①における足場材料の調査に係わるものである。分化を誘導するハイドロゲルを担体素材として使うことにより、幹細胞の骨芽細胞への分化および骨芽細胞の成熟が促され、このため骨芽細胞による石灰化が促進されると期待される。本申請では、分化誘導ゲルの石灰化促進効果について、また、同担体素材と力学的刺激が併用された場合の相乗効果について、超音波密度計測、組織学的観察、および力学的強度試験を通して調査を行う。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

本年度は、分化誘導ハイドロゲルの設計および作製方法の検討を行った。平成26年1月7日に金沢大学環日本海域環境センターの田中茂雄准教授と1回目の研究打合せを金沢大学で行い、研究目的達成に有効と考えられる分化誘導ハイドロゲルの候補とその利用方法について議論し、それぞれのメリット・デメリットについて検討を行った。検討の結果、分化誘導ハイドロゲルとその利用法の候補として、①骨芽細胞の接着認識アミノ酸配列であるRGDS配列を分化誘導因子として組み込んだアルギン酸ゲルに骨芽細胞を分散させ、それを多孔質培養担体に浸透されて培養する方法、および、②多孔質培養担体の表面にRGDS配列ペプチドゲルコーティングした後、骨芽細胞を分散させたコラーゲンゲルを同担体に浸透させて培養する方法の二つが提案された。いずれの場合においても、多孔質培養担体として、金沢大学、田中茂雄准教授の研究室で作製される灰化ウシ海綿骨を使用することを想定している。前者の場合、骨芽細胞を分散させたハイドロゲルを多孔質培養担体に浸透させるだけの作業で比較的容易に再生骨を構築できる利点である。一方で、再生骨内での骨芽細胞の分化や石灰化がゲル中の任意の場所で起こることが予想され、分化・石灰化の制御できない点が課題として上げられた。それに対し後者では、多孔質培養担体の内部表面をRGDS配列ハイドロゲルでコーティングするため、骨芽細胞が多孔質培養担体表面に接着し、そこで分化・石灰化が生じることが期待できる。これにより多孔質担体が力学的に補強され再生骨の力学的強度が向上すると予想される。一方で、コーティングにおいて酸性溶液の使用が必要となるため灰化ウシ海綿骨の溶解が懸念されることが課題であった。

2回目の研究打合せを3月18日に関西大学化学生命工学部平野義明教授の教授室にて行った。はじめに前回の打ち合わせ内容の確認を行った後、二つの候補の内どちらの方法を選択するかを検討を行った。その結果、実行が比較的容易な①の方法から実験を開始することで合意した。さらに、具体的な分化誘導ハイドロゲルの作製方法や手順、また、お互いの役割分担についての確認・検討を行い、来年度の研究スケジュールを決めた。来年度前半において、関西大学においてRGDS配列含有アルギンハイドロゲルの設計と合成を進めており、完成したゲルを金沢大学へ送付する。来年度後半にかけて、金沢大学において同ハイドロゲルを用いて再生骨を作製し、培養を行い、期待された再生骨内での分化・石灰化促進が生じるかを評価する予定である。さらに、来年度末までに力学的刺激等の物理刺激を付与し、同刺激による再生骨の力学的特性の向上を評価していく予定である。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) あらき ゆうじ

氏名 荒木 祐二

所属及び職名 埼玉大学教育学部 准教授

- 申請区分 【重点研究・一般研究・随時】
- 採択番号 15
- 研究課題名 世界農業遺産地域における小中学校の栽培体験学習に関する研究
- 研究実施期間 平成 26 年 1 月 10 日 ~ 平成 26 年 1 月 12 日
- センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 塚脇 真二
- 研究組織

	氏名	所属	職名 / 大学院生・学部生は利用時の年次	分担内容
申請者	荒木祐二	埼玉大学教育学部	准教授	統括・土壌分析
分担者	塚脇真二	金沢大学環日本海域環境研究センター	教授	質問紙作成・分析

7. 分析試料

	物質名	形態（形状）	試料数
申請書に記載した試料	学校農園の土壌	粒子	20 程度
分析した試料	なし（現地調査時に積雪があり採土できなかった）		

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

石川県能登半島は、固有の農村文化や景観、生物多様性が温存され、里山里海としての地域システムが維持されている。その重要性が世界的に認められたことから、2011年に国際連合食糧農業機関（FAO）の世界農業遺産に登録された。今後は貴重な地域資産を次世代以降へ広範に啓蒙し、農業を中心とする当該地域の持続的発展が望まれている。その取組みの一つとして、義務教育における植物栽培を通じた農業体験学習が果たす役割は大きい。土に触れて種をまき、植物を育て収穫の喜びを味わう体験をとおして、子どもたちは生命の尊さを肌で感じ、地域の自然環境を大切にし、その保全に務めようとする態度を身につけていく。栽培体験学習は、中学校の「技術科」において、平成24年度から「生物育成」の学習内容として必修化され、小学校でも「生活科」や「総合的な学習の時間」において指導の充実が進められている。しかし、教育現場では、教員の時間的な制約や指導経験の不足から栽培体験学習の継続的な実施が困難な状態にあり、植物育成を学んでも地域や自然とのかかわりに目を向けるにいたらない事例が少なくない。

そこで本申請研究では、世界農業遺産に登録されている能登地域を中心として、現行の栽培体験学習に関する実状を把握し、教育現場に潜在する課題の顕在化につとめることを目的とする。得られた結果を基に、世界農業遺産を地域に根付かせるための教育のあり方について検討する。

本申請研究では、現行の栽培学習に関する教育現場の実情や栽培学習の現状を把握するための教員向けアンケート調査を実施する。このアンケート調査では、世界農業遺産を意識したうえでの地域の農業に関連する栽培学習の実施状況、および栽培学習の実施を妨げる要因、栽培学習に関する教員の抱える不安についての情報を収集しこれを分析する。加えて、学校教員へのヒアリングにより、学校園の履歴や地域とのかかわり等に関する教育事情を把握する。そして、これらの結果を踏まえ、この地域の農業を系統的に学習するための実際的な教育プログラムの作成について検討する。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

本研究では、2014年1月の現地視察調査の結果をふまえ、「研究目的」にあげたアンケート調査にもとづき能登半島の世界農業遺産地域における農業（技術科？）教育環境の実態を把握し、継続的な栽培体験学習のあり方について検討した。アンケート調査は、奥能登地域の小学校25校および中学校16校の合計41校に勤務する教員（技術科，理科，生活科，総合担当）を対象に2013年3月に実施した。アンケート回収率は56.1%（小学校13校，中学校10校）である。

世界農業遺産について「説明できる」または「少しわかる」と回答した教員の合計は、小学校で84.0%，中学校で85.7%となり，世界農業遺産の認知度が教育現場で高いことが示された。しかし，授業で世界農業遺産を取り上げる意欲は，「積極的」と「やや積極的」の合計が小学校で92.3%ときわめて高いものの，中学校では60.0%にとどまった。中学校でやや消極的な理由として目立つものに「将来的に世界農業遺産の知識を必要とするだろうが，農業が盛んでない地域であるから興味・関心を持つ生徒は少ない」があった。

一方，奥能登地域の学校に通う児童・生徒についてみると，「3世帯以上と同居している」，「郷土愛が強い」，「地域の伝統に興味がある」，「身のまわりの自然に興味がある」の項目には半数以上が該当した。しかし，「地域の農業に興味がある」では，小学生が58.3%であったのに対し，中学生はわずか10.0%と著しく低かった。

栽培体験学習が生徒にもたらす学習効果として，8割以上の中学校教員が「情操の養成」，「生きる力の育成」，「環境への配慮」に期待を寄せていた。同様に，「関連する職業への関心」に60.0%，「地域との連携が図られる」にも50.0%の教員が期待していた。これにより，潜在的に栽培体験学習を実施したいという強い意向が見受けられる。しかし，60.0%の中学校教員は栽培体験学習の実施に少なからず不安を感じていた。その理由として，80.0%の教員が授業準備時間の不足と植物管理の手間をあげており，60.0%の教員が専門知識不足や最終的な評価が難しいこと，設備の不足などをあげていた。このような問題点の改善方法としてあげられていたのは，地域農家の協力や栽培・指導法の研修会に参加する，といった消極的なものだった。

以上から，奥能登地域において栽培体験学習に高い教育効果を教員たちは期待しつつも，現状ではとくに中学校での実施が困難な状況にあることが明らかになった。世界農業遺産の地元での認知度は高く，児童・生徒が農業を身近に学習できるという理想的な教育環境にあるものの，多くの教員が経験・知識の不足や時間不足，設備不足から栽培体験学習の指導に不安を感じている。一方で，充実した栽培体験学習を実施している学校では，地域との連携が図られ，農業指導と圃場や苗の提供を受けていた。今後は教員や地域社会へのヒアリングをさらに重ね，教員の指導力向上とともに，行政や地域を含む社会全体が地域の持続的発展に向けて学校教育にどのように関与していくか検討していく必要があると考える。なお，本研究では，現地調査に訪れた1月に降雪があり，学校園の土壌調査を実施できなかった。地域産の作物を露地栽培できるように栽培体験学習のハード面も改善し，その過程で学校と地域の連携が図れる仕組みを検討していきたい。

平成 25 年度金沢大学環日本海域環境研究センター

全国共同利用研究利用成果報告書

(ふりがな) わたなべ こういち

氏 名 渡辺 幸一

所属及び職名 富山県立大学 工学部 環境工学科 教授

1. 申請区分 【一般研究】
2. 採択番号 16
3. 研究課題名 能登半島における大気中硫黄酸化物の変動要因に関する研究
4. 研究実施期間 平成 25 年 11 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日
5. センター担当者 (金沢大学環日本海域環境研究センター教員) 松木 篤

6. 研究組織

	氏 名	所 属	職名／大学院生・ 学部生は利用時の 年次	分担内容
申請者	渡辺 幸一	富山県立大学工学部 環境工学科	教授	研究総括
分担者	松木 篤	環日本海域環境研究 センター	准教授	大気観測

7. 分析試料

	物質名	形態 (形状)	試料数
申請書に記載した試料	SO ₂	ガス	連続
	硫酸塩	粒子態	連続
	浮遊粒子状物質	粒子態	24 サンプル
分析した試料	SO ₂	ガス	連続
	硫酸塩	粒子態	連続
	浮遊粒子状物質	粒子態	30 サンプル

8. 研究目的・期待される成果 ※申請書に記載した事項を要約して下さい。

エアロゾルの排出と、その雲への影響は、現在、気候変動予測上の最も大きな不確実性をもたらす要因の一つとして認識されており、短期降水予報や長期気候変動予測の精度向上にむけ、地域ごとに異なるエアロゾルの物理化学的特性の解明が求められている。

東アジアでは、急激な経済発展に伴って大量の大気汚染物質が排出され、わが国においても、PM_{2.5} 問題として越境汚染に対する懸念が顕在化している。しかし、日本は他の先進国にくらべエアロゾル中に占める硫酸塩の割合の高さが指摘されており、火山性ガスの有意な影響も否定できない。そのほか微小粒子中には海洋生物代謝物など自然由来の硫酸塩も含まれており、その発生源寄与については自国産業からの排出分も考慮した十分な検討とより慎重な議論がなされるべきであろう。

従来、アジア大陸からの移流を意識するあまり、当該分野における観測の拠点は西日本（沖縄、五島列島、九州）に偏在し、集中観測は春季を中心に断続的に計画されてきた。しかし、エアロゾルは輸送される過程で生成、成長、変質、沈着等を繰り返し、時々刻々と特性を変化させるため、入口（西日本）と出口（中部～東日本）で異なるものが観測されても不思議はない。能登半島は周囲を海に囲まれ、大規模な都市や工業地帯などの汚染源も存在しない。そのため純粋に、中部日本地域の背景環境（バックグラウンド）に起こる大気質のわずかな変化を高感度かつ連続的に検出できるというすぐれた特性を持つ。本研究では、日本海側中部地域での包括的な連続観測から、エアロゾルの増加要因を正確に把握し、その物理化学的特性の季節変化を明らかにすることで、この地域特有の新しいエアロゾル・クライマトロジー（風土学）構築を目指している。

能登大気観測スーパーサイトでは、エアロゾル質量分析計による微小粒子中の化学成分の連続観測を行っているが、この装置の定量性については未だ検証が必要とされ、従来の手法との比較が待たれる。申請者は、フィルターサンプリングとその化学分析、および硫酸塩を連続観測できる装置を持ち込み、共同で比較観測を行う。さらに、粒子態硫酸塩の前駆気体である二酸化硫黄（SO₂）も同時に計測することで、ガス＝粒子間の質量バランスとその変動を明らかにし、この地域のエアロゾル中硫酸塩の増加要因に関する長期的かつ定量的な知見を得るのが本申請のねらいである。

9. 利用・研究実施内容・得られた成果 ※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

石川県能登半島珠洲市の金沢大学スーパーサイト能登半島里山海里自然学校において二酸化硫黄 (SO_2) 濃度、硫酸塩粒子濃度、エアロゾル粒子個数濃度の計測及び、粒径別エアロゾル粒子、 $\text{PM}_{2.5}$ 粒子の採取を行ない、イオン成分などの測定を行なった。2013～2014年冬季に、サルフェイトモニター (SPA5020) で計測した硫酸塩濃度と、 $\text{PM}_{2.5}$ サンプラーを使用したフィルター法による濃度との比較を行なった。サルフェイトモニターは、約 1000°C のコンバータ内で硫酸塩粒子を SO_2 へ加熱気化還元させた後、紫外線蛍光法による SO_2 計測を行うが、今回の比較試験において、SPA5020 のコンバータ内での SO_2 への変換効率は、約 70% と考えられた。冬期の観測であったため、硫酸塩粒子が十分中和されておらず (硫酸アンモニウムの形態ではなく)、変換効率が従来の報告値 (約 80%) よりも低かった可能性が考えられる。

夏期に計測していた SO_2 データを解析したところ、2013年7月中旬において、高濃度の SO_2 が観測された。地上天気図や後方流跡線解析の結果から、桜島付近の気塊が珠洲市に輸送されていたことがわかった。観測の数日前に桜島で、非常に大きな噴火が確認されており、桜島からの噴煙が北陸地方に輸送されたものと考えられる。北陸地方では夏季に桜島の噴煙の影響がしばしば観測されており、環境を測定していく上で桜島の噴煙の影響は無視できないといえる。また、2013年夏期に採取しておいたエアロゾル粒子の化学成分の粒径分布を分析した結果、8月上旬から中旬にかけて、微小粒径において SO_4^{2-} 及び、 NH_4^+ が非常に高かった。同時にエアロゾル粒子個数濃度も高かった。この期間、太平洋高気圧が例年に比べ西側に位置していたため、西方向からの気塊が輸送されやすかったものと考えられる。2013年夏期は、東アジア大陸の工業地帯からの越境汚染の影響を、例年より受けやすかったものと考えられる。

2013年11月上旬には、高濃度の硫酸塩及び、 SO_2 が度々観測された。後方流跡線解析などの結果から、東アジア大陸の工業地帯や大都市域を通過していたことがわかった。また、11月中旬に非常に高濃度の SO_2 及び、硫酸塩が観測された。後方流跡線解析などの結果から、中国の黒龍江やアムール河流域付近を通過した気塊が北陸地方に輸送されていたことがわかった。この期間、アムール河付近において、森林火災が発生しており、土壌中の泥炭が燃焼されたことによって、高濃度の SO_2 が発生したものと考えられる。また森林火災だけでなく、黒龍江のハルピンにおける大気汚染の影響もうけていた可能性も考えられる。特に、石炭暖房が解禁となる11月以降に高濃度の SO_2 や硫酸塩粒子が観測された。福江島などの国内のスーパーサイトと異なり、珠洲市においては、中国の東北部からの越境汚染の影響が大きいことも明らかとなった。

本研究から、珠洲市のようなリモート地域における大気中の SO_2 濃度や硫酸塩粒子には、人為由来越境汚染によるものだけでなく、火山由来や森林火災由来の寄与が無視できない可能性が示された。しかしながら、現時点では定性的な評価に留まっているため、今後の観測の継続や、数値計算との共同研究が必要となる。