

平成 26 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		
申請者氏名	定永 靖宗		
所属・職名	大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input type="checkbox"/> 新規 <input checked="" type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input checked="" type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	アジア大陸から輸送される反応性窒素酸化物の包括的・種類別動態解明		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	松木 篤 准教授		

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	研究総括、大気観測、データ解析
	分担者	坂東 博	大阪府立大学 大学院工学研究科	教授	大気観測、データ解析
		石山絢菜	大阪府立大学 大学院工学研究科	修士1年	大気観測、データ解析
		松木 篤	環日本海域研究センター	准教授	大気観測

※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。

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 (NO _y)、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	すべて連続
分析した試料	反応性総窒素酸化物 (NO _y)、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	すべて連続	

研究目的・期待される成果

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越境大気汚染物質である。大気中の窒素酸化物は化合物によって物理・化学的性質が異なる。そのため、大気中窒素酸化物の動態解明には、NO_x とその酸化生成物全体 (NO_y) の総量だけでなく、NO_y の主要成分の大気中における動態を種類別に解明することが必要条件である。NO_y 主要成分の種類別動態解明のためには、それらを種類別かつ包括的に観測することが必須である。更には、窒素酸化物は全般的に比較的短寿命であり、時間変化、季節変動も激しいことから、高時間分解能でかつ通年連続で観測することも重要である。

本研究では、大陸からの越境汚染をはじめとした東アジア地域における窒素循環の解明のための基礎データを作成することを目的に、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 とその主要成分の濃度を高時間分解能 (~10 分) でかつ網羅的に実時間通年連続観測を行う。観測結果より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。本研究で得られる観測結果は、将来的に窒素循環に関するモデル、特に東アジア域におけるモデルを構築するための基礎データの一つとなることが期待される。また、将来的に本観測を長期間行うことができれば、高確度な窒素循環モデルの構築に大きく貢献できることが期待できる。

※申請書に記載した事項を要約して下さい。

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

昨年度に引き続き、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 ($T.NO_3$)、peroxy nitrates (PNs) および有機硝酸エステル (ONs) 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。

本研究では以下の3つのテーマについて行った。(1) PNs, ONs の季節変動パターンとその要因解析、(2) 珠洲における NO_y の構成成分、(3) 窒素酸化物種と他の越境大気汚染物質 (硫酸塩など) の濃度変動パターンの比較。本報告書では主に (1) と (2) の一部について述べる。

(1) PNs, ONs の季節変動要因解析については、現段階で2012年12月～2014年8月の期間について行なった。なお、2013年4, 9, 10月については、測定装置が故障し、修理を行っていたため、欠測である。PNs, ONs は季節によらず有意に存在すること、また、PNs, ONs とともに冬季から春季にかけて濃度が上昇し、夏季にかけて濃度が下降する、典型的な越境大気汚染物質に見られる季節変動パターンを示した。

次に、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 PNs, ONs 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 PNs, ONs 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、冬季、春季においては中国・韓国由来の気塊の場合、濃度が高くなる傾向が見られ、夏季においては濃度が気塊の由来に依存しないことが明らかとなった。

このような違いが見られた原因は、PNs, ONs 濃度を支配する要因が季節によって異なることが挙げられる。具体的には、両者の濃度変動は大陸からの長距離輸送と近傍での生成反応の2つの影響を受けると考えられる。PNs, ONs とともに生成過程は光化学反応によるものであり、光化学活性度の高い夏季のほうが近傍での生成反応の影響が相対的に大きくなる。一方、PNs の主な消失過程は熱分解反応、ONs については OH ラジカルとの反応もしくは光分解反応である。両者とも夏季のほうが分解反応も活発となり、寿命が短くなる。すなわち、夏季においては PNs, ONs の寿命が短く、長距離輸送の影響を受けにくくなる。以上のことを考慮すると以下のことが述べられる。冬季～春季にかけて気温が低く日射量が少ない月は、PNs, ONs の寿命は長くなり、近傍での光化学反応による PNs, ONs 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、冬季、春季の PNs, ONs 濃度は長距離輸送によって支配され、夏季における PNs, ONs 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。

(2) の珠洲における NO_y の構成成分の評価については現段階で2012年12月～2014年5月の期間について行なった。まず、 NO_y と $\Sigma NO_{yi} (= NO_x + T.NO_3 + PNs + ONs)$ との比較を行った。その結果、珠洲における NO_y の構成成分はおおむね NO_x , $T.NO_3$, PNs, ONs で説明できることが明らかとなった。2014年1月までは NO_x が NO_y の主要成分であったが、2014年2月～5月においては $T.NO_3$ が主要な成分であった。これらの期間においては、 $T.NO_3$ の高濃度イベントがいくつか見られており、それが NO_y 中の $T.NO_3$ の割合を上昇させていたと考えられるが、この時期に $T.NO_3$ が高濃度となった理由については、現在解析中である。

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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		
申請者氏名	張 代 洲		
所属・職名	熊本県立大学・環境共生学部・教授		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input type="checkbox"/> 新規 <input checked="" type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input checked="" type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	日本列島に飛来する浮遊微生物の遺伝子特性：九州西岸と北陸沿岸の比較		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	柿川 真紀子		

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	教授	研究統括
	分担者	柿川真紀子	金沢大学	助教	分析協力、分析指導
		村田浩太郎	熊本県立大 学環境共生 学研究科	博士後期 課程2年	分析・解析
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
分析試料		物質名	形態（形状）	試料数	
	申請書に記載 した試料	大気中浮遊粒子状物質 の抽出物	液体 (100 μL)	50	
	分析した試料	大気中浮遊粒子状物質	フィルター	45	
研究目的・ 期待される 成果	<p>目的： 九州沿岸部北陸沿岸部で得られたバイオエアロゾル由来 DNA を比較し、アジア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。</p> <p>期待される成果： アジア大陸から日本海あるいは東シナ海を経由した微生物遺伝子の定量と種の同定を行う。これにより、大陸気団により越境移動する微生物の影響評価に対する基礎的知見を提供可能である。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

2014 年春季に九州西岸の天草市で空気中細菌のフィルター採集を行い、その分析を行った。捕集フィルターとしてポリカーボネート製とポリフッ化ビニリデン製のものを使い、それぞれ、微生物濃度カウント用、DNA 抽出用とした。サンプリングは約 1 m³程度の空気をフィルター上に捕集して行った。フィルターから抽出した粒子を LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit (Life Technologies) で染色して生細菌・死細菌を計数した結果、空気中にはおよそ 10⁵ cells m⁻³の総細菌数が常に存在しているが、低気圧通過後の大陸寒気吹き出しが生じたときに総細菌に占める死細菌の割合が 5 割以下に減少した一方で、高気圧時の大陸からの激しい気団の流入がないときには生細菌の割合が 8 割以上を占めることが分かった。さらに、低気圧通過後の死細菌数の増加は 1 μm 以上の空気中粒子数濃度と両対数軸で正の比例関係を示した。九州西岸で 1 μm 以上の粒子が増えるときは、大陸からのダスト粒子が飛来しているときがほとんどである。すなわち、低気圧通過後の気団によって大陸由来のダスト粒子と死細菌が輸送されている可能性が示された。このような細菌濃度の変動傾向は、より都市域である熊本市における観測でも得られており、九州西岸地域における細菌の生存率の変化は低気圧/高気圧の通過に伴う大陸性気団の入れ替わりが左右していることが明らかになった。また、気団の動きが少ない高気圧時には沿岸域特有のローカルな気象現象である海陸風の形成が見られ、この風の変化も細菌濃度の日変動に影響していることが示唆された。これらの結果と昨年までの九州西岸部における結果をまとめて、論文を投稿し、現在 Revision 中である。

上記観測結果の補足として、申請者らは 2014 年 6 月に JAMSTEC の調査船「かいよう」による北西太平洋海域の KY14-09 航海に参加した。この航海については当初申請書には記載しなかったが、アジア大陸→(東シナ海あるいは日本海)→日本(九州西岸・能登)→北西太平洋という簡易的な東西横断比較の試みとして、採取した海上空気中浮遊粒子サンプルに対して同様の DNA 抽出・分析を行った。

上記のほとんどのサンプルについては柿川助教の協力・指導によって、サンプルの DNA 抽出までは完了し、一部は DNA 解析の外注が進行中である。

※1,000 字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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		
申請者氏名	亀田 貴之		
所属・職名	京都大学大学院エネルギー科学研究科・准教授		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input checked="" type="checkbox"/> 新規 <input type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	黄砂と海塩粒子の相互作用によって生じる有害塩素化多環芳香族に関する研究		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	松木 篤		

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
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
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	16	
研究目的・ 期待される 成果	<p>本研究は、大気環境中で黄砂と海塩粒子の相互作用が引き起こす多環芳香族炭化水素 (PAH) の変質反応、とりわけ人体に対して有害である塩素化 PAH (CIPAH) の非意図的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、黄砂と海塩の混合粒子が関与する大気内 CIPAH 生成反応過程を明らかにするとともに、能登半島における実大気観測によって、中国から長距離輸送される黄砂および PAH に由来する有害性 CIPAH 生成の実態を明らかにすることを目的とする。</p> <p>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。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

PAHの誘導体として、塩素原子がPAHの水素と置換したCIPAHが大気粒子中に存在することが見出されている。CIPAHは分子構造の類似性から、ダイオキシン類と似た毒性を示すことが知られている。しかし、大気中CIPAHの研究報告例は限られており、PAHやそのニトロ誘導体(NPAH)と比較して極めて少ない。中国では、急速な産業の発展を支えるエネルギー消費量の増加に伴い、窒素酸化物、硫黄酸化物に加え、PAHやNPAHによる大気汚染が深刻な問題になりつつあり、それらの日本への長距離輸送の影響や輸送中の化学反応についても注視されている。CIPAHも、類縁化合物であるPAHやNPAHと同様に日本へ長距離輸送されている可能性があるが、現在までにその報告例は知られていない。また、輸送中の化学反応による生成についても評価されたことはない。本年度は主に、能登半島(石川県珠洲市)において実大気観測を実施し、黄砂期間中のCIPAH大気内二次生成について検証した。

石川県珠洲市・能登半島里山里海自然学校の屋上で、ハイボリュームエアサンプラーを用いて大気粒子を粒径別に捕集した。大気粒子は石英繊維フィルター(QFF)上に、1週間毎に連続捕集した。試料からのCIPAHならびにPAHの抽出は、QFFにサロゲート物質として重水素化PAH(Phenanthrene-*d*₁₀, Fluoranthene-*d*₁₀, Benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂)を所定量添加し、ジクロロメタンを抽出溶媒として30分間の超音波照射により行った。抽出液は濃縮後、カートリッジ式のシリカゲル(1g/6mL, InertSep SI, GL Sciences)を用いて精製した。精製は、洗浄、コンディショニングを行ったカートリッジカラムに試料を添加し、ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒(9:1)を用いて目的物質であるCIPAHならびにPAHを溶出させた。CIPAHならびにPAHの同定、定量には四重極型GC-MS(EI-SIM)を用いた。

粒径毎の総CIPAH濃度を比較すると、親化合物であるPAHと同様に微小粒子側(<1.1 μm)において最も高濃度であった。CIPAH中、1-chloropyrene(1-ClPyr)が最も高濃度で観測され、微小粒子側においては全期間で検出された。1-ClPyrも他のCIPAHやPAHと同様に微小粒子側で最も高濃度であった。その一方、黄砂観測日を含む期間では、粗大粒子側(2.0-7.0 μm)の粒径範囲においても1-ClPyrが検出された。自然起源である黄砂は粗大粒子であり、日本に飛来する黄砂は3~4 μm付近に粒径分布のピークがあると言われている。また、塩素の供給源となり得る海塩粒子も、その大部分が粗大粒子側に分布している。これらの結果から、CIPAHは国内外の人為的発生源からの排出のみならず、黄砂粒子や海塩粒子上で二次生成している可能性があると考えられる。

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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)	さとう けいいち		
申請者氏名	佐藤 啓市		
所属・職名	アジア大気汚染研究センター 情報管理部 上席研究員		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input checked="" type="checkbox"/> 重点共同研究 <input type="checkbox"/> 一般共同研究	<input checked="" type="checkbox"/> 新規 <input type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input checked="" type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	北東アジアにおける炭素状粒子の大気沈着量及びその地域特性の解明		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター教員	環日本海域環境研究センター 教授 早川和一		

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	佐藤啓市	アジア大気汚染 研究センター	上席研究員	炭素分析、データ解析
	分担者	猪股弥生	アジア大気汚染 研究センター	主任研究員	炭素分析、データ解析
		早川和一	金沢大学	教授	試料捕集、PAH 分析
		唐寧	金沢大学	助教	試料捕集、PAH 分析
		袴田真理子	金沢大学	学部 6 年	試料捕集、PAH 分析
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
分析試料			物質名	形態（形状）	試料数
	申請書に記載 した試料		大気粉塵	フィルター上に 捕集された粒子	約 50
			降水	液体	約 50
	分析した試料		大気粉塵	フィルター上に 捕集された粒子	40
		降水	液体	40	
研究目的・ 期待される 成果	<p>炭素状粒子は大気汚染対策と気候変動対策のコベネフィットアプローチの観点から注目されている短期寿命気候汚染物質（SLCPs）の1つであるとともに、PM_{2.5}の主要構成成分の一つである。本研究では、これまで北東アジアでは取得データがほとんど無い、降水中炭素状粒子及び炭素状エアロゾルの長期観測を日本国内の観測地点において行い、観測結果から大気沈着量の時空間分布及び地域特性を明らかにすることを目的とする。</p> <p>遠隔地点に位置する輪島観測所において大気長期観測を行う。大気沈着量の計算に必要な気象要素は、輪島アメダス局及び能登学舎のデータを利用する。金沢大のグループが取得する PAH の分析データは、炭素状粒子の発生源解析に利用する。1 週間毎に測定された試料はアジア大気汚染研究センターに送付して黒色炭素、有機炭素の分析を行う。降水及びエアロゾル中の濃度、気象要素から、炭素状粒子の月間湿性・乾性沈着量及び年間湿性・乾性沈着量を算出する。また、同様の観測を行っている日本国内、中国のデータと比較することにより、季節変動・地域特性を明らかにする。</p> <p>本研究で得られる観測結果は、大気モデル解析の精緻化に資することが期待され、大気モデルにより北東アジア地域全体の炭素状粒子の時空間分布及び大気物質収支を解明することが予想される。更に、炭素状粒子の気候影響評価の精度が改善され、SLCPs に関する国際パートナーシップへの知見提供に資することができる。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

2013年11月より遠隔地点に位置する金沢大学能登半島（輪島）観測所で降水及びエアロゾルのサンプリングを1週間毎に行っている。降水及びエアロゾル中の黒色炭素、有機炭素成分の分析は熱光学補正式炭素成分分析装置を用いて行い、イオン成分の分析はイオンクロマトグラフを用いて行った。また、有機炭素成分の主要な構成物質である PAHs についても併せて分析を行った。大気沈着量の計算に必要な気象要素は、輪島アメダス局及び金沢大学能登学舎のデータを利用した。降水及びエアロゾル中の濃度、気象要素から、炭素状粒子の月間湿性・乾性沈着量及び年間湿性・乾性沈着量を算出した。また、同様の観測を行っている日本国内および中国のデータと比較することにより、季節変動・地域特性を明らかにする。

2013年11月～2014年3月の輪島観測所における降水中黒色炭素、不溶性有機炭素、可溶性有機炭素濃度の平均値は、それぞれ 47.9 $\mu\text{g/L}$, 208.3 $\mu\text{g/L}$, 283.6 mg/L であり、可溶性有機炭素濃度が他の成分と比べて顕著に大きかった。不溶性有機炭素と可溶性有機炭素の濃度ピークが同期しており、同じ起源による可能性が考えられる。また後方流跡線解析の結果から、空気塊が中国東北部からやって来る時に、濃度のピークが見られ長距離輸送の影響が示唆された。イオン成分については、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} のような海塩成分が支配的であり、冬に極大を示す傾向が見られた。

2011～2012年に観測された、新潟（郊外地点）、佐渡（遠隔地点）、東京（都市地点）で測定された降水中炭素成分及び炭素状エアロゾル濃度の特徴と輪島の結果を比較した。降水、エアロゾル成分中有機炭素及び黒色炭素濃度は、新潟と佐渡では顕著な違いが見られなかったが、東京では降水中不溶性炭素成分で約2倍、エアロゾル中炭素成分で約1.5倍濃度が高かった。降水中の水溶性炭素成分濃度については、佐渡と東京で同程度であった。有機炭素／黒色炭素比を見ると、降水成分、エアロゾル成分については、佐渡で最も低く、次いで新潟、東京の順に高くなった。東京では近傍で排出されたボイラーやディーゼルエンジン由来の黒色炭素粒子の寄与が高く、佐渡では二次粒子の長距離輸送や自然由来による有機炭素の寄与が高い特徴を示し、新潟では東京と佐渡の中間の特徴を示した。輪島では有機炭素／黒色炭素比は佐渡と同程度の値を示したことから、輪島で観測された結果は典型的な遠隔地点の特徴を示していることが分かった。

今後はモニタリングを継続し、複数年の結果から炭素状粒子の大気沈着量を算出し、季節的・地域的特徴の評価を結論付けていく予定である。

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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)	いのまた やよい		
申請者氏名	猪股 弥生		
所属・職名	一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター 大気圏研究部 主任研究員		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input checked="" type="checkbox"/> 新規 <input type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input checked="" type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	硫黄同位体比を用いた越境大気汚染物質の発生源寄与解析		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	早川 和一 教授		

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	猪股弥生	アジア大気汚 染研究センタ ー	主任研究員	同位体分析 データ解析
	分担者	大泉毅	アジア大気汚 染研究センタ ー	部長	同位体分析 データ解析
		佐藤啓市	アジア大気汚 染研究センタ ー	上席研究員	データ解析
		早川和一	金沢大学	教授	試料捕集
		唐寧	金沢大学	助教	試料捕集
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
分析試料		物質名	形態（形状）	試料数	
	申請書に記載 した試料	粒子試料	フィルター	5	
	分析した試料	粒子試料	フィルター	5	
研究目的・ 期待される 成果	<p>近年、日本各地で硫酸塩を主成分とする微小粒子状物質が環境基準を超えて観測され、特に中国起源の大気汚染物質の我が国への越境輸送に伴う健康や環境への影響が懸念されている。このような硫黄汚染に対しては、濃度や沈着量に加えて、発生源情報を持つ指標成分を利用してその動態を解明し、大気汚染等の対策に結びつけることが重要である。本研究では、越境大気汚染の影響を強く受ける能登サイトで採取された降水試料中の硫酸イオンについて発生源同定に有効な硫黄同位体比を測定し、越境大気由来の人為起源硫酸イオン濃度や沈着量の季節変動・経年変動を明らかにすることを目的とする。本研究で得られる観測結果は、大気モデルと組み合わせた総合解析を行うことにより、アジア大陸特に中国から発生した人為起源硫酸イオンの越境輸送や沈着を定量的に評価できることが予想される。更に、硫黄同位体は石炭や石油などの化石燃料燃焼に由来することから、発生源対策に対する知見への提供に資する。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

<p>利用・研究実施内容・得られた成果</p>	<p>【利用・研究実施内容】近年、日本各地において硫酸塩を主成分とする微小粒子状物質 (PM2.5) が環境基準を超えて観測され、特に中国起源の大気汚染物質の我が国への越境輸送に伴う健康や環境への影響が懸念されている。PM2.5 の主成分は人為活動によって放出される硫酸イオンと言われているが、各発生源からの寄与率については明らかになっていない。本研究では、日本への越境大気汚染物質の輸送・分布について時空間変動を評価することを目的とし、エアロゾル粒子中の硫酸イオンについて、発生源同定に有効な硫黄同位体比を測定した。金沢大学能登モニタリングサイトでは、2000年代から、PAHs のモニタリングが行われている。本研究では、2012年夏季 (2012/7/29-9/2 ; 1週間時間分解能) に、能登モニタリングサイトにおいて採取されたエアロゾル粒子中の硫酸イオンについて、硫黄同位体比を測定した。硫酸イオンは、試料中の濃度に応じて、濾紙 1/4-1/8 枚を超純水で超音波抽出し、蒸留水を 100mL 以下に蒸発濃縮した。濃縮液に希塩酸を加えて酸性にした後、分析試料 (硫酸バリウム) を作成した。硫黄同位体比の測定は、サーモフィッシャー社製質量分析計 (NCS2500, Conflo II, Delta-Plus) を用いた。標準物質は Canyon Diablo Troilite (CDT) を使用した。</p> <p>【得られた成果】エアロゾル粒子中の硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は 2.0-4.7‰、非海塩硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Nss}}$) は 1.4-3.7‰ であり、硫黄同位体比は観測期間の前半 (2012/7/28-8/18) にやや高い傾向があった。これらの硫黄同位体比は、夏季に国設新潟巻モニタリングサイト (新潟市) で観測された PM2.5 中の硫黄同位体比とほぼ同じであった。後方流跡線解析から、期間の前半はアジア大陸上空を通過してきた空気塊が、後半の期間には太平洋上空を通過後に、能登モニタリングサイトに到達していた。発生源を、越境輸送、ローカル (日本)、海塩と仮定してマスバランスモデルで解析した結果、アジア大陸上空を通過してきた空気塊 (観測期間の前半) 中の越境汚染寄与率は 62-68% と、太平洋上空を通過後能登に到達してきた空気塊 (観測期間の後半) の越境汚染寄与率 (43-49%) と比較して大きいことが示唆された。なお、この解析結果により硫酸イオンは、冬季のみならず夏季にも越境輸送されていることが明らかになった。</p> <p>また、中国の北部都市で観測されたエアロゾル粒子中の硫黄同位体比 (3.3-6.4‰, Mukai et al., 2001) や、国設新潟巻サイトで冬季に観測された $\delta^{34}\text{S}_{\text{Nss}}$ と比較して低い値であったことから、能登モニタリングサイトでは、夏季の越境汚染の寄与率は冬季と比較して低いことが示唆された。</p> <p>※1,000字以上で具体的に記述して下さい。</p>
-------------------------	---

平成 26 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)	あらかき ゆうじ	提出年月日	平成 27 年 4 月 30 日
申請者氏名	荒 木 祐 二		
所属・職名	埼玉大学教育学部・准教授		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input type="checkbox"/> 新規 <input checked="" type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	世界農業遺産の継承をめざした栽培体験学習のあり方：奥能登地域を事例として		
研究実施期間	2014 年 9 月 1 日～2015 年 3 月 31 日		
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
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
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	学校農園の土壌	粒子	20程度
研究目的・ 期待される 成果	<p>昨年度は、能登半島の世界農業遺産登録地域において、栽培体験学習にかかわる教育の現状を調べ、解決すべき課題を顕在化するとともに、学校園を活用した継続的な栽培体験教育のあり方を提言することを目的として研究を進めた。成果として、奥能登地域において教員たちは栽培体験学習に高い教育効果を期待しつつも、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・知識の不足や設備不足から栽培体験学習の指導に不安を感じていた。一方で、地域住民から農業指導を受けて、充実した栽培体験学習を行う学校も見受けられ、学校と地域との連携が、世界農業遺産を次世代以降に継承する端緒になることが示唆された。なお、昨年度の1月に実施した現地調査では、降雪のため学校園の土壌環境を調査できなかった。</p> <p>そこで本年度においては、昨年度の調査で見いだされた検討課題に焦点を絞り、学校と地域に望まれる連携についてさらなるインタビュー調査を行うとともに、学校園の土壌診断を実施して、それらの資料を解析することで、世界農業遺産地域における栽培体験学習のあり方と改善すべき点について提言する</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

<p>利用・研究実施内容・得られた成果</p>	<p>世界農業遺産に認定されている石川県能登半島では、今後、世界農業遺産のシステムを次世代以降に継承していくことが望まれている。本研究では、能登地域のなかでも、全人口の14%以上が農林水産業に従事する奥能登地域に焦点を当て、奥能登地域における栽培体験学習の現況を把握し、学校教育を通して世界農業遺産を継承する可能性について検討した。奥能登地域の小中学校教員を対象としたアンケート調査を2014年3月に実施した。2014年9月に22～24日に追跡調査を行い、小学校3校、中学校2校、JA、農事組合法人を訪問して、学校と地域の連携に関するヒアリング調査を行った。</p> <p>その結果、小中学校ともに約5割の教員が栽培体験学習を受講した経験がなかった。栽培体験学習の指導年数は、小学校では約7割が5年以上と答えたものの、中学校においては5割が1年未満と短かった。奥能登地域の児童・生徒の特性として、半数以上は3世代以上と同居し、郷土愛が強く、地域の伝統や自然への興味が高いことが示された。一方で、地域の農業に対する興味、植物の育成に対する興味、栽培の先端技術に対する興味は、中学校で低い傾向が認められた。栽培体験学習の実践にあたり、中学校教員は、植物の管理の手間や教員側の専門知識の不足などに不安を抱えながらも、自地域の農家やJAなどに対して、学習の情報源として期待を寄せたり、稲作指導（田植え・稲刈り・脱穀）、農薬・肥料・圃場の提供等による学習支援を望んだりしていた。しかし、多くの教員は、学習の準備にかかる時間不足に加え、地域協力者の存在を認知していないのが現状であった。一方で、JAは地域の特産物である深層水トマトを活用した学習案を考えていたり、農事組合法人は教員に対する技術指導に意欲的だったり、学校との連携に積極的であることが明らかになった。学校と地域との連携が図られている事例も確認され、JAや県の農林事務所の支援の下、ビオトープを活用した栽培体験学習を実施していた。学校と地域との連携が図られている事例として、H中学校では、ふるさとを学ぶ独自の科目を設置し、JA、地域の青年団、県の農林事務所の支援の下、ビオトープを活用した栽培体験学習を実施していた。以上から、奥能登の地域特性を活かし、学校と地域との連携を強めることが、栽培体験学習を指導する教員の諸課題を解決し、世界農業遺産を次世代以降に継承する端緒となり得ると考えた。</p>
<p>見込まれる成果物</p>	<p>※1,000字以上で具体的に記述して下さい。</p> <p>(原著論文投稿準備中)</p> <p>荒木祐二・岡村浩美・塚脇真二. 2015, 栽培体験活動における地域との連携の在り方：奥能登世界農業遺産地域を例に. 日本海域研究 47.</p> <p>(卒業論文)</p> <p>岡村浩美. 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. 平成26年度埼玉大学教育学部卒業論文, 55pp.</p> <p>(口頭発表)</p> <p>荒木祐二・岡村浩美・塚脇真二. 能登世界農業遺産地域の小中学校における栽培体験学習の現況. 第16回埼玉大学栽培・環境教育研究会. 埼玉大学. 2014年8月3日.</p> <p>荒木祐二・岡村浩美・塚脇真二. 世界農業遺産地域における栽培学習の現状把握：奥能登地域を例として. 第26回日本産業技術教育学会関東支部大会, 横浜国立大学. 2014年12月14日.</p> <p>荒木祐二・岡村浩美・塚脇真二. 奥能登地域における栽培体験活動の現況－世界農業遺産の継承に向けて－. 金沢大学環日本海域環境研究センターシンポジウム 平成26年度共同研究成果報告会, 金沢大学. 2015年3月6日</p> <p>※原著論文発表、レビュー等原著論文以外による発表、口頭発表、卒業論文・修士論文・博士論文等の予定について記載して下さい。成果が出た場合は、別途事務局に報告して下さい。</p>

平成 26 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		
申請者氏名	勝田 長貴		
所属・職名	岐阜大学教育学部・准教授		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input type="checkbox"/> 新規 <input checked="" type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input checked="" type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	渡島大沼及び流域河川の水質・懸濁物の季節変化の解明		
研究実施期間	平成 26 年 9 月 1 日 ~ 平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	長尾誠也、宮田佳樹		

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	研究全般
	分担者	長尾誠也	金沢大学	教授	観測・分析結果のディスカッション
		宮田佳樹	金沢大学	博士研究員	DOC 測定 of 補助
		池田久士	岐阜大学	M2	現地調査・観測
増野麻里子		岐阜大学	B4	現地調査・観測・分析	
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
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	大沼湖水	液体	28	
研究目的・ 期待される 成果	<p>大沼は、北海道駒ヶ岳南方に位置する富栄養湖であり、その底質 (湖底泥) は、珪藻殻を主体とする堆積物から構成されている。申請者は、その湖底堆積物中に菱マンガン鉱 ($MnCO_3$) の薄層が律動的に分布することを見出した。菱マンガン鉱は、近年注目される福井県水月湖の年層を形成する菱鉄鉱 ($FeCO_3$) と固溶体を成す。このことから、$MnCO_3$ の形成過程 (水質条件、生成時期) が明らかにされれば、渡島大沼の湖底コアの解析により、気候変動を含む 1 年単位の環境変動の歴史を高精度で復元することが可能となる。</p> <p>以上の背景のもと、本研究では、大沼の菱マンガン鉱の生成過程を解明することを目的とし、昨年度 (2013 年度) より湖水観測を開始した。その結果、夏季 (7 月初旬) の貧酸素深層水塊が菱マンガン鉱に対して過飽和となる一方で、その表層及び結氷期 (1 月上旬) の酸化した水塊では不飽和であることを確認した。また、夏季貧酸素水塊とその上部の酸化した境界 (化学躍層) においてはマンガン酸化細菌と思われるコロニー状の形態を持った物質を、貧酸素水塊では菱マンガン鉱を示唆する Mn に富む物質を、それぞれ確認している。本研究の特色は、渡島大沼における水質調査ならびに水の化学分析をもとに、湖底堆積物中に見られる菱マンガン鉱の形成過程を実証的に解明する点にある。これにより、素過程の明確な古気候指標として信頼性の高い湖底堆積物のマンガン含有量の時系列をもとに、北海道周辺地域の環境変動の歴史を数年～数百年単位で復元することが可能となることが期待される。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

今年度の観測は、2014年8月（夏季停滞期）、11月（秋季循環期）に行なった。現地の調査では、各種ハンディメータを用いた水質特性の計測（水温、pH、EC、DO、ORP）及び中和滴定法によるアルカリ度測定と、採水（陽イオン、陰イオン、懸濁物、DOC・TC、栄養塩）を行なった。流域の3河川ではこれらの測定に加えて、浮き流し法で流量測定を実施した。湖水塊の観測は、湖面から湖底（水深約11.8 m）にかけて2 m 毎に行なわれた。湖底に最も近い水塊観測は、約11.3 mで行なわれた。

夏季停滞期では、水深4メートル付近から水温低下が見られ、湖底付近の水塊まで漸的に継続する。それに伴って、水塊の溶存酸素が低下し、水深8メートル以深の水塊では1 mg/L程度となる。湖底に最も近い貧酸素深層水塊では弱い硫黄臭が呈していた。また、その水塊の化学成分については、DOC (2.0 mgC/L)、TN (1.05 mg/L)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (70 μM)、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (2.0 μM) と共に、アルカリ度 (1.12 meq/L)、溶存 Mn 濃度 (0.2 mM) の顕著な上昇も認められた。さらに、その貧酸素深層水塊の菱マンガン鉱に対する飽和度を計算したところ、過飽和 (0.14) であることがあきらかとなった。こうした過飽和な状態は他の水塊と季節で見られなかったことから、湖底堆積物の Mn に富む薄層は、夏季の水塊中で生じた自生鉱物に起因した年縞であると見なすことができる。

夏季の水温躍層では、目視で確認できる大きさの有機物凝集体（organic aggregate）の顕著な増加が認められた。その凝集体には、多数の放射状微粒子（直径約1 μm ）を含んでおり、その形状の類似性と Mn (2.4 wt%) の含有量から、*Metallogenium* 様構造体（マンガン酸化細菌の集合体）であることが確認された。さらに、有機物凝集体の面積と *Metallogenium* 様構造体の個数の間には、顕著な正相関が認められることから、構造体の個数は有機物量に規定されていること（従属栄養細菌）を意味する。また、水塊中の *Metallogenium* 様構造体の個体数と有機物凝集体の正相関関係は、湖底堆積物中の菱マンガン鉱の縞に有機物に富んでいることとも整合する。

Metallogenium 様構造体の個数は、湖底に近い貧酸素水塊（菱マンガン鉱に過飽和）で減少し、そこの懸濁物には、Mn に富む球状物質が SEM 分析で確認された。このことは、*Metallogenium* から溶出した Mn の一部がその菱マンガン鉱の生成に関与していることを示唆するものである。

※1,000字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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)	かしわくら きりこ		
申請者氏名	柏倉 桐子		
所属・職名	一般財団法人 日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 主任研究員		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input checked="" type="checkbox"/> 新規 <input type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	多環芳香族炭化水素類から見た首都圏と日本海側の都市金沢の大気質比較		
研究実施期間	平成 26 年 12 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	早川 和一		

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	柏倉桐子	一般財団法人 日本自動車研究所	主任研究員	試料採取・調製 データ解析結果確認
	分担者	早川和一	金沢大学 医薬保健研究 域薬学系	教授	データ解析結果確認
		鳥羽陽	金沢大学 医薬保健研究 域薬学系	准教授	試料採取 データ解析結果確認
		鈴木元気	金沢大学 医薬保健学域 薬学類	薬学類 5年	試料採取，分析， データ解析・纏め，論文作成
		伊藤晃佳	一般財団法人 日本自動車研究所	環境評価 グループ長	データ解析結果確認
		森川多津子	一般財団法人 日本自動車研究所	主任研究員	試料採取・調製 データ解析結果確認
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
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	多環芳香族類 ニトロ化多環芳香族類	液体	14	
研究目的・ 期待される 成果	<p>本研究の目的は、日本海側の金沢市と太平洋側の首都圏および郊外において、大気粉塵中の多環芳香族炭化水素類（PAH）およびニトロ化多環芳香族炭化水素類（NPAH）を測定し、大気中濃度の変化に対する自動車排出ガス規制の影響を明らかにすることである。</p> <p>金沢市では1990年代から、首都圏と郊外では2007年からそれぞれ大気中PAH、NPAHの継続調査を行っており、どちらにおいても大気中濃度の低下傾向が観察されている。この調査結果を統合し、大気中PAHおよびNPAHの主要な発生源であると推測される自動車排出ガスへの規制や、規制に対応するためのエンジン改良・燃料改質の効果を検証する。また、日本海側（金沢市）と太平洋側（首都圏および郊外）を比較し、地域的な違いが与える対策効果への影響についても考察する。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

本研究の結果の一部をまとめた論文が、大気環境学会誌に技術調査報告として掲載された。論文の要約は以下の通りである。

首都圏3地点（野毛，九段，つくば）において，野毛および九段では 2006～2013 年まで，つくばでは 2010～2013 年までの夏と冬の大気粉塵を捕集し，多環芳香族炭化水素（PAH）9 種およびニトロ多環芳香族炭化水素（NPAH）3 種類をそれぞれ HPLC-蛍光検出法，HPLC-科学発行検出法で測定し，その濃度の変遷を明らかにした。PAH 濃度は野毛，九段では 2006 年から 2008 年の間の冬に低下傾向が認められた。NPAH 濃度は，野毛では 2006 年から 2011 年の間の夏と冬，九段では 2007 年から 2009 年の間の夏および 2006 年から 2011 年の間の冬に低下傾向が認められた。つくばでは観測期間が 2010 年から 2010 年と短く，PAH と NPAH のいずれについても明確な変動傾向は認められなかった。また，野毛および九段で[1-NP]/[Pyr]の値の低下が確認され，PAH，NPAH 濃度低下の要因の一つとして自動車排出ガス規制による粉塵および NOx 排出量の減少が考えられた。

※1,000 字以上で具体的に記述して下さい。

平成 26 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)	かきもと けんさく		
申請者氏名	柿本 健作		
所属・職名	大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課 研究員		
連絡先住所			
TEL		FAX	
E-mail			
申請区分	<input type="checkbox"/> 重点共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 一般共同研究	<input checked="" type="checkbox"/> 新規 <input type="checkbox"/> 継続	
研究分野	<input type="checkbox"/> 自然環境の変化とその要因に関する研究 <input checked="" type="checkbox"/> 環境変化が健康に及ぼす影響に関する研究 <input type="checkbox"/> 生態系と人間社会の共生に関する研究 <input type="checkbox"/> 地域環境の将来予測に関する研究 <input type="checkbox"/> 持続可能な社会創成技術に関する研究		
研究課題	塩素化多環芳香族炭化水素類の曝露評価方法の確立		
研究実施期間	平成 26 年 12 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日		
センター 教員	早川 和一		

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	柿本健作	大阪府立公 衆衛生研究 所	研究員	
	分担者				
※ 申請時の分担組織を変更して許可を受けた場合は、変更後の組織を記載して下さい。					
分析試料		物質名	形態（形状）	試料数	
	申請書に記載 した試料	chloropyren-ol	溶液	30	
	分析した試料	chloropyren-ol	溶液	30	
研究目的・ 期待される 成果	<p>塩素化多環芳香族炭化水素類(C1PAHs)は多環芳香族炭化水素類(PAHs)の置換反応により非意図的に生成する汚染物質である。アジア大陸、特に中国の経済発展に伴う大量の化石燃料の燃焼により微小粒子状物質が生成し、同時に発生するPAHsによる環境汚染が深刻化しており、日本への越境汚染も懸念される。大気中C1PAHs濃度はPAHsと比例関係にはなく、PAHsと異なる発生源や、2次生成の可能性がある、従来の大気観測だけではその曝露量を知ることは困難である。C1PAHsの中にはダイオキシン受容体への結合能がbenzo[a]pyrene(BaP)とほぼ同等かそれ以上の物質が存在し、またTA100株に対し強い突然変異原性を有するものも存在する等、曝露量の評価が急務となっている。本研究によりC1PAHs曝露評価方法の構築することで環日本海地域において未だ不明な汚染実態、環境挙動及び住民の曝露量の実態を初めて明らかにすることができる。C1PAHs曝露量及び代謝挙動に関する報告は皆無であり、本研究でC1PAHsの尿中代謝物を生体指標とする曝露評価法を構築することで、C1PAHs曝露実態を初めて明らかにすることができる。本研究では大気中濃度の高いChloropyreneに着目し、まず曝露指標となる代謝物の同定を行う。</p>				
※申請書に記載した事項を要約して下さい。					

利用・研究実
施内容・得ら
れた成果

Cloropyrene の主要代謝物を探索するために、代謝酵素 P450 1A1, 1A2, 1B1 を用いた phase I *in vitro* 代謝実験を行った。得られた反応溶液を LC-PDA 及び LC-MS/MS により分析を行った結果、Cloropyrene のモノ水酸化物と思われる 3 つの主要代謝物の存在を確認した。それら化合物の同定を行うために、有機反応による合成を行った。合成は 1-ヒドロキシピレンと、*N*-クロロコハク酸イミドを炭酸プロピレン中で反応させることにより行った。得られた合成物を LC により分取し、*in vitro* 実験により得られた代謝物と同じ画分のみ単離・精製した。得られた画分を NMR 測定に供し、それらが 3Cl-pyren-1-ol, 6Cl-pyren-1-ol, 8Cl-pyren-1-ol であることを同定した。

Chloropyrene は CYP1A1, 1A2, 1B1 酵素の中で 1A1 により最も代謝生成されやすく、また、各種酵素によって 3 種の代謝化合物生成割合に差が生じることがわかった。3Cl-pyren-1-ol が 3 つのうちで最も生成割合が低かったが、これは塩素基による立体障害により酵素反応が阻害を受けていることが考えられた。また、申請者の尿 100mL を使用し、脱抱合化処理した後、ODS 及びシリカによる固相抽出精製処理を行った試料を LC-MS/MS で分析を行った結果、これら 3 つの代謝物を検出することができた。このことから、これら 3 つの化合物が Chloropyrene 曝露バイオマーカーとして有用である事が示唆された。

また AhR 及び Arnt 及びおよび LacZ と受容体応答配列を含むレポータープラスミドが導入されている *Saccharomyces cerevisiae* 株 YCM3 を用いた酵母レポーター遺伝子アッセイにより、これら 3 代謝物の AhR 結合能を調べたところ Chloropyrene と同様の結合活性を保持していることが判明した。このことから Chloropyrene がヒト体内で第 1 相代謝反応を受けても、AhR を活性化し続ける能力を持っていることが明らかとなった。今回、塩素化 PAHs のうち主要環境汚染物質である Chloropyrene の代謝挙動を初めて明らかにすることができ、3 つの主要モノ水酸化代謝物を同定することができた。これらの尿中の代謝物はヒト曝露バイオマーカーとして有力候補であるだけでなく、これらの物質自身も AhR 結合能を有することから、ヒトへ有害作用を及ぼすことが考えられるため、今後尿中からの前処理方法の最適化に加えて、これら代謝物の毒性評価を行う必要があると考える。

※1,000 字以上で具体的に記述して下さい。