

北九州市における微小粒子状物質(PM2.5)の無機元素成分の測定について

北九州市環境科学研究所 ○江口芳夫、山本昌平、坂寄代志夫、寺師朗子

1 はじめに

2009年に微量粒子状物質(PM2.5)の環境基準が告示されたため、当研究所でも取り組みを開始し、大気中微量粒子状物質測定方法暫定マニュアルに基づき分析の検討を始め、その結果の一部を一昨年当協議会で発表したところである。更に、本年3月から、本格的に4季に渡る定期サンプリングとともに、イオン成分および無機元素の分析を開始し、若干の知見とともに、問題も浮き彫りになってきたので、その結果を報告する。

2 調査方法

- (1) 採取期間：2012年3月1日～14日(トラベルブランク3月1日および8日)
- (2) 採取場所：一般環境大気測定局 北九州観測局(局舎屋上)(北九州市小倉北区井堀二丁目7番1号)
- (3) 採取方法：重量濃度は、PM2.5自動計測器PM-712(紀本電子工業(株)製、β線吸収方式)のデータをそのまま用いた。イオン成分および無機元素成分分析用の採取装置は、PM2.5サンプラーLV-250R(柴田科学(株)製)2台を用い、それぞれ石英繊維フィルター(PALL社製、2500QAT-UP)およびサポートリング付きPTFE製フィルター(ワットマン製)を使用した。吸引流速は16.7L/minで、採取時間を10時から翌朝の9時まで23時間としてフィルター交換を行なった。
なお、SPM等は、観測局のデータを用いた。
- (4) 成分分析：イオン成分は、フィルター1/2を用い、20ml純水中で10分間超音波抽出し、上澄液を0.2μmディスクフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフィ(Dionex ICS-1000)で分析した。無機元素は、フィルター1/2を用い、ふっ化水素酸3mlと硝酸5mlを入れマイクロウェーブ分解(200℃、15分)を行い、ホットプレート上で酸を蒸発させ、HNO₃(5+95)で20mlとし、必要ならば適当に希釈し、ICP-MS(Agilent7500c)にて分析した。標準原液として、SPEX社製XSTC-1、7、8、331(濃度10mg/l)を用い、内標準としてIn(インジウム)を用いて計64元素を分析した。

3 結果と考察

(1) PM2.5の重量濃度変化

採取期間における自動計測器によるPM2.5およびそれに対応するSPMの測定値を図1に、両者の相関関係を図2に示した。

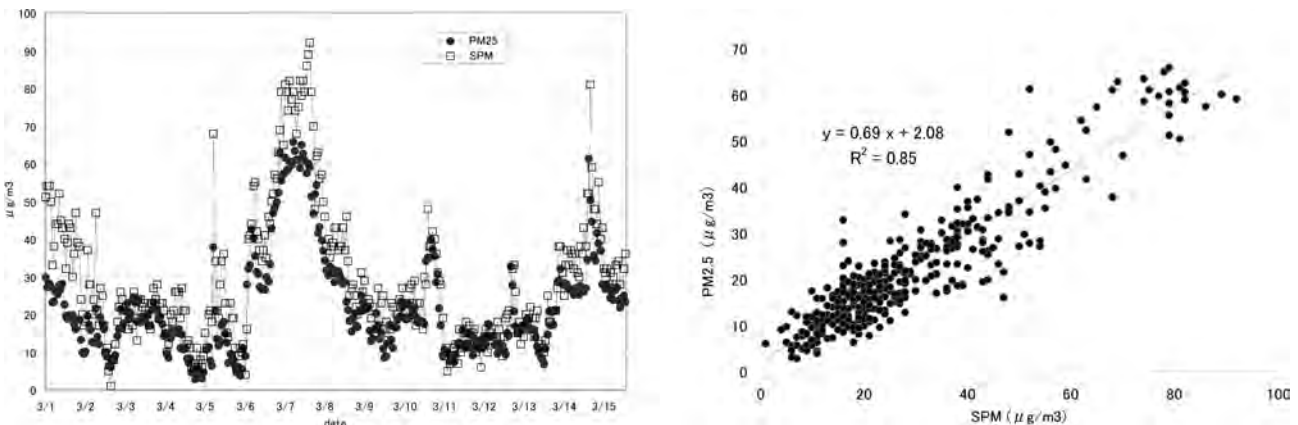


図1 PM2.5及びSPMの経日変化

この間のPM2.5の平均値は22 μg/m³で、また、その中の2日間は日平均値35 μg/m³を超えている。また、両者はよく相関している。

(2) PM2.5に含まれるイオン成分

採取期間におけるイオン成分の経日変化を、PM2.5とともに、図3に示した。

PM2.5の重量に占めるイオン成分について、陰イオンではSO₄²⁻、陽イオンでは、NH₄⁺が最も多く、その他NO₃⁻、Cl⁻、Ca²⁺などが主要成分であり、平均で63%を占めていた。

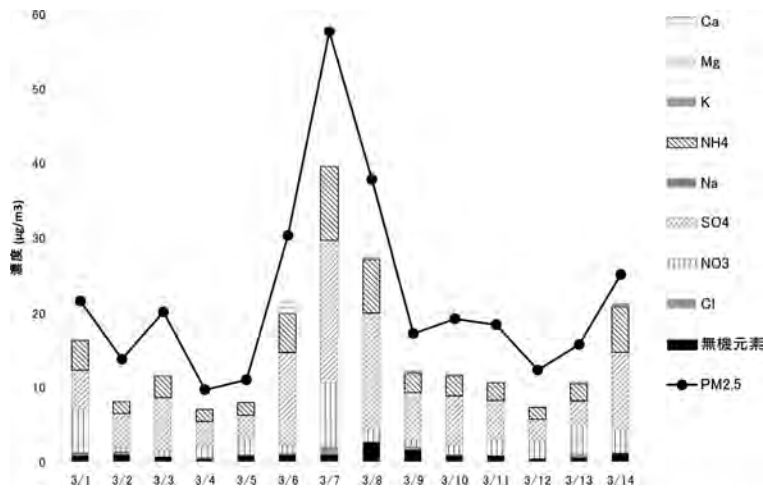


図3 イオン成分の経日変化

(3) PM2.5に含まれる無機元素

PM2.5の重量に占める割合は、平均4.5%であった。以下にそれぞれの無機元素成分の検出範囲を示した。

検出範囲	元素
0 ~ 1 ng/m ³	Li, Be, Sc, Co, Ge, Nb, Ru, Rh, Pd, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Th, U,
~ 10ng/m ³	B, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Bi,
~ 50ng/m ³	Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr, Mo,
~ 100ng/m ³	Mg, Ca, Pb,
~ 1000ng/m ³	Na, Al, K, Fe, Zn,

図4に無機元素の中から、Fe、Zn、Crの経日変化を示した。無機元素の経日パターンには、Fe、Zn、Mn、Cuなどのように、3/8(北東風)にピークを大きな持つものと、Cr、Niのように3/5(南西風、小雨)に大きなピークを持つものと両者の特徴を持つものが認められそうである。当該観測局は北～北西に工業地帯があり、また周囲は道路に面している。粒子径や地勢的影響の判定は今後の課題である。

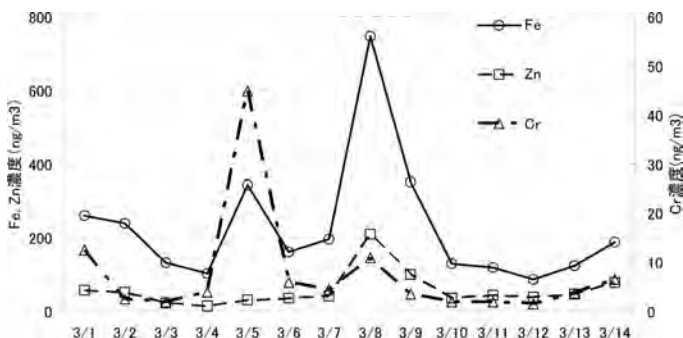


図4 Fe,Zn,Cr濃度の経日変化

(4) 無機元素分析における問題点

SPEX社製の標準液を使用し、多種の無機元素の一斉分析を行った。低濃度の分析であるため、種々の問題点が明らかになった。

測定した元素のうち、Na, Fe, Al等、比較的高濃度で検出される元素は、検出下限値および定量下限値が比較的大きくなった。使用した器具や試薬等の検討を行い、その原因を探った。その結果、水や試薬だけでなく、容器のコンタミの影響が大きいことがわかった。また、サポートリングのプラスチックやインクの部分に含まれると思われる元素、例えばAl, Mgなどの影響も小さくないこともわかった。また、内標法で測定したが、絶対検量線法でも精度的に問題はなかった。

北九州市洞海湾における水質改善と付着動物出現状況の変化

北九州市環境科学研究所¹⁾・福岡女子大学²⁾
 ○村田達海¹⁾・寺師朗子¹⁾・山田真知子²⁾

1 はじめに

北九州市の洞海湾は長さ約13km、幅0.3～1.2km、平均水深7mの水路状の閉鎖性内湾である。周囲は工場群に囲まれ海岸線の大部分はコンクリートなどで構築された人工護岸となっている。この湾は著しい汚濁のため1960年代には生物の棲めない「死の海」と称されていたが1970年代から実施された種々の対策が功を奏し、1983年にはクルマエビ漁が再開されるまでに環境が回復した。1989年～1993年に実施した洞海湾総合調査では、魚類・底生動物・付着動物・海藻など多くの水生生物の復帰が確認された。しかし一方で、富栄養化という問題を抱えていることも明らかになった。

その後、窒素・リンに係る環境基準(第Ⅳ類型)が設定され工場排水の処理が進められた結果、全窒素・全リン濃度は低減し、2001年には環境基準を達成するなど水質がさらに改善している。

そこで水質の長期変動が湾内の付着動物出現状況にどのような影響をおよぼしているのかを明らかにするため今回再び付着動物調査を行い、前回調査を行った1991～1992年の付着動物出現状況と比較した。

2 調査方法

調査時季、地点および方法は前回調査と同様とし、四季に一回、2010年8月、10月、12月および2011年5月に実施した。調査地点は図1に示す5地点を設定し、各地点の上層(潮間帯:潮位+20～+50cm)、中層(潮下帯:潮位-50～-80cm)および下層(海底から120～150cm)の3層で試料を採取した。

海洋観測は、多項目水質計を用いて水深1m毎に水温、塩分、溶存酸素量(DO)、クロロフィルa(Chl.a)の測定、および透明度板を用いて透明度を測定した。採取した水試料は実験室に持ち帰り、全窒素(TN)・全リン(TP)・化学的酸素要求量(COD)および浮遊物質量(SS)を測定した。付着動物はスクーバダイビングにより30cm×30cmのコドラート内の生物を剥ぎ取り、船上で中性ホルマリンを10%になるよう加え実験室に持ち帰った。1mmの篩上に残った試料について種を同定し、個体数・湿重量の計測を行った。

さらに前回調査時には優占種であったが今回大きく出現量が減少したムラサキイガイおよびコウロエンカワヒバリガイの殻長を計測しコホート解析を行った。また、両種の出現量と各環境要因について相関係数を求めた。

3 結果および考察

3-1 水質の変化

湾内の水質は、TN、TP、COD、SSの減少、水温、

塩分、DO、Chl.aの増加が認められた(Wilcoxon検定: $p<0.01$)。特にTNが5地点平均で5.6から0.58mg/Lへ、TPが0.10から0.05mg/Lへと劇的に減少した。

3-2 付着動物の変化

今回の調査で海綿類2種、貝類81種、節足動物8種、ホヤ類17種、苔虫類3種、腕足類2種の計113種が採集され、前回調査の74種に比べ総種類数が増加していた。地点別の種類数は両期間とも湾口部に多く湾奥部に向かい減少する傾向が見られ、湾口部(stn 5)の種類数は両調査で大きな差は見られなかったが、湾中央部から湾奥部にかけて種類数増加が顕著だった(図2)。

一方、付着動物の総重量は前回調査の6.4kg/m²・回に対し、今回は1.3kg/m²・回と約1/5に減少した。種組成をみると、前回調査時の優占種で総重量の85%を占めていたムラサキイガイ、コウロエンカワヒバリガイ、マガキの減少が顕著で、これら3種の二枚貝は前回調査時に比べムラサキイガイが約2%、マガキが1%、コウロエンカワヒバリガイが29%へと減少した。一方、前回は限局的に少量出現した海綿類や苔虫類、並びに今回新たに出現した二枚貝類のキクザルが湾内に広く分布するようになり、ホヤ類の出現量も増加した。

3-3 減少した二枚貝の個体群動態

出現量が大きく減少したムラサキイガイおよびコウロエンカワヒバリガイについてコホート解析を行った。ムラサキイガイは、両調査とも5月に新規個体群の加入が認められ、前回調査ではその後時間の経過とともにコホートが右に移動し成長する様子が観察されたが、今回の調査では5月から8月に向かい成長がみられたものの10月および12月には個体の出現がみられなくなった。

コウロエンカワヒバリガイは前回の調査では8月から10月にかけて新規個体群の加入が見られたが、今回の調査で加入がみられたのは8月のみだった。また前回の調査ではstn 1～4と広範囲に出現が認められたが、今回の調査では出現の多くがstn 1およびstn 2と湾奥側に偏っていた。

3-3 減少した二枚貝と環境要因との関係

ムラサキイガイおよびコウロエンカワヒバリガイについてその減少原因を検討するため、出現量と環境要因および生物要因との相関係数を求めた(表1)。ムラサキイガイは水温と負の相関、SS、付着動物総重量と正の相関が認められた。コウロエンカワヒバリガイは塩分および付着動物種類数と負の相関、TPおよびCODと正の相関が認められた。

ムラサキイガイと水温の関係について8月のデータを用い最小二乗法で得られた回帰式からムラサキイガイ出現上限水温の推定を試みたところ28.7℃だった。1992年8月の各調査地点表層の水温は26.2～27.3℃であったのに対し、2010年8月では27.0～28.5℃と上昇傾向がみられ、水温の上昇がムラサキイガイの減少に影響を及ぼしていることが考えられた。

コウロエンカワヒバリガイの出現量はCOD、TPと正の相関、塩分、付着動物種類数との間に負の相関が見られた。このことから、富栄養化が著しく湾奥部から湾奥部の環境が過酷だった前回調査時にはここに生息できる生物も限られコウロエンカワヒバリガイが個体群を維持していたが、環境が改善された現在では付着動物の種類数が増加し(図2)、コウロエンカワヒバリガイは生息場所を奪われ、さらに、塩分濃度の上昇に伴い淡水が流入する湾奥部に生息域が限局し個体群が衰退したのかもしれない。

※本研究は三井物産環境基金より研究助成を受けて実施したものです

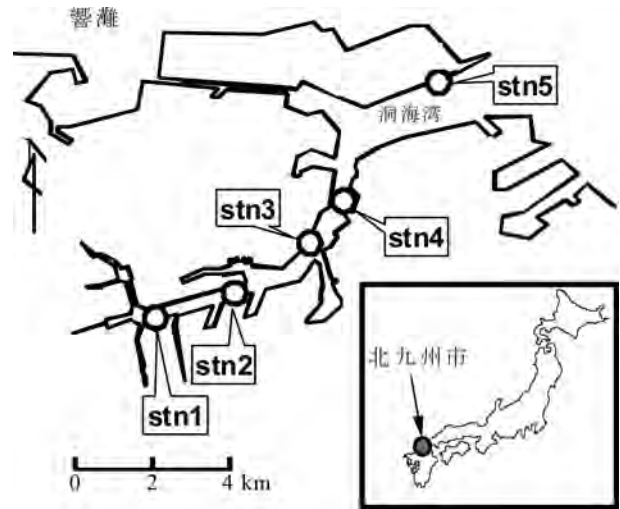


図1 調査地点

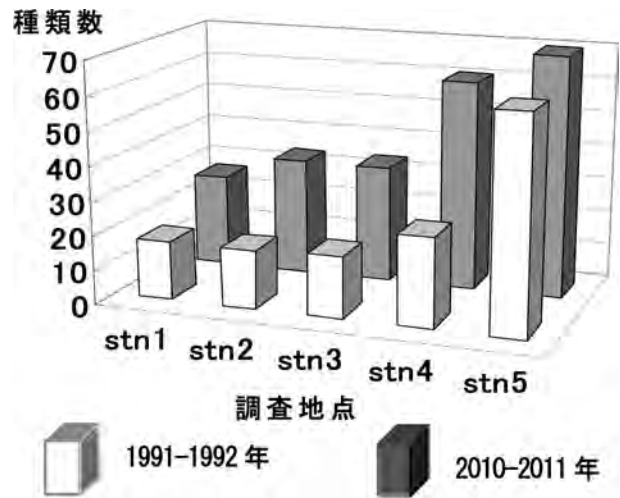


図2 調査地点別種類数

表1 付着動物出現量と環境要因および生物要因との相関係数

付着動物	環境要因								生物要因	
	水温	塩分	DO	TN	TP	COD	SS	Chl.a	種類数	湿重量
ムラサキイガイ	-0.97	-0.18	-0.63	0.36	0.26	0.16	0.73	-0.58	-0.39	0.97
コウロエンカワヒバリガイ	-0.27	-0.82	-0.59	0.61	0.79	0.91	0.36	-0.03	-0.87	0.55

■ P<0.01

洞海湾におけるHCH異性体分布の特徴とその原因調査について

○坂寄代志夫、廣瀬純子、寺師朗子(北九州市環境科学研究所)

1 はじめに

ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)は、 α 体から θ 体までの立体異性体を持つ有機塩素化合物で、特に γ 体は強い殺虫効果があり「リンデン」の名称で広く殺虫剤として使用されてきた。しかし、難分解性のため、環境中における残留性が問題となり、国内での使用が1971年に禁止された。環境省による環境モニタリング調査結果¹⁾によると、使用が禁止され40年あまり経過した今でも、各地で環境中から検出されている。

北九州市の中央に位置する洞海湾は、長さ13km、幅300m、深さ10mの典型的な閉鎖性海域で、湾の周辺には重化学工場が多数立地し、湾奥には小河川と下水処理場の放流水が流入している。洞海湾の底質中におけるHCH濃度は全国的に見て高い¹⁾。そこで、今回、洞海湾におけるHCH濃度及びその発生源について、考察を行ったので報告する。

2 洞海湾のHCHについて

環境省のモニタリング調査結果を図3に示す。洞海湾における試料採取地点はD3付近である。湾の水質中のHCH濃度は、他の地点と同等であるが、他の地点では割合の低い δ 体の割合が高い。底質及び生物(貝)中のHCH濃度は国内最高レベルで、水質同様に他の地点と比較して δ 体の割合が高い。

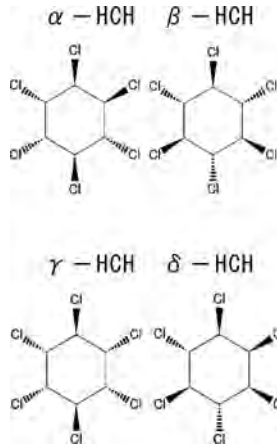


図1 HCHの異性体

表1 γ -HCH(リンデン)の物性等

分子式	C ₆ H ₆ Cl ₆
分子量	290.83
融点	158℃ ¹⁾
沸点	288℃ ¹⁾
溶解度	0.0078g/kg(25℃) ¹⁾ 難溶解性
比重	1.85(20℃) ¹⁾
規制等	化審法第一種特定化学物質 水質汚濁防止法要調査項目 WHO飲料水指針値 0.002mg/L
経口毒性	ラットLD50:125-230mg/kg (IARC)
経皮毒性	ラットLD50:900-1,000mg/kg (IARC)
発がん性	肝腫瘍2B(発がん性あり)(IARC)

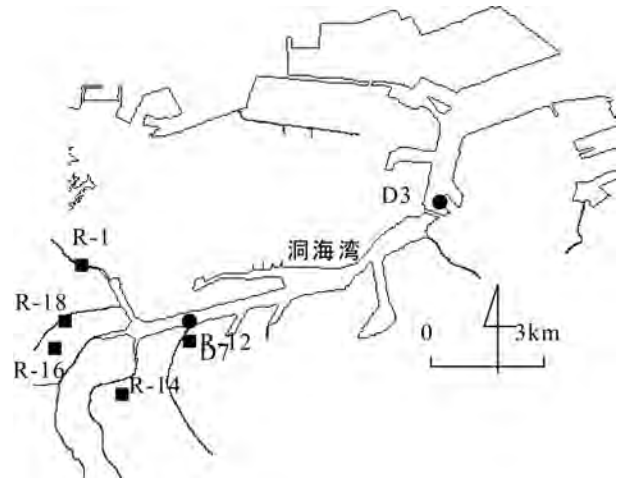


図2 調査地点

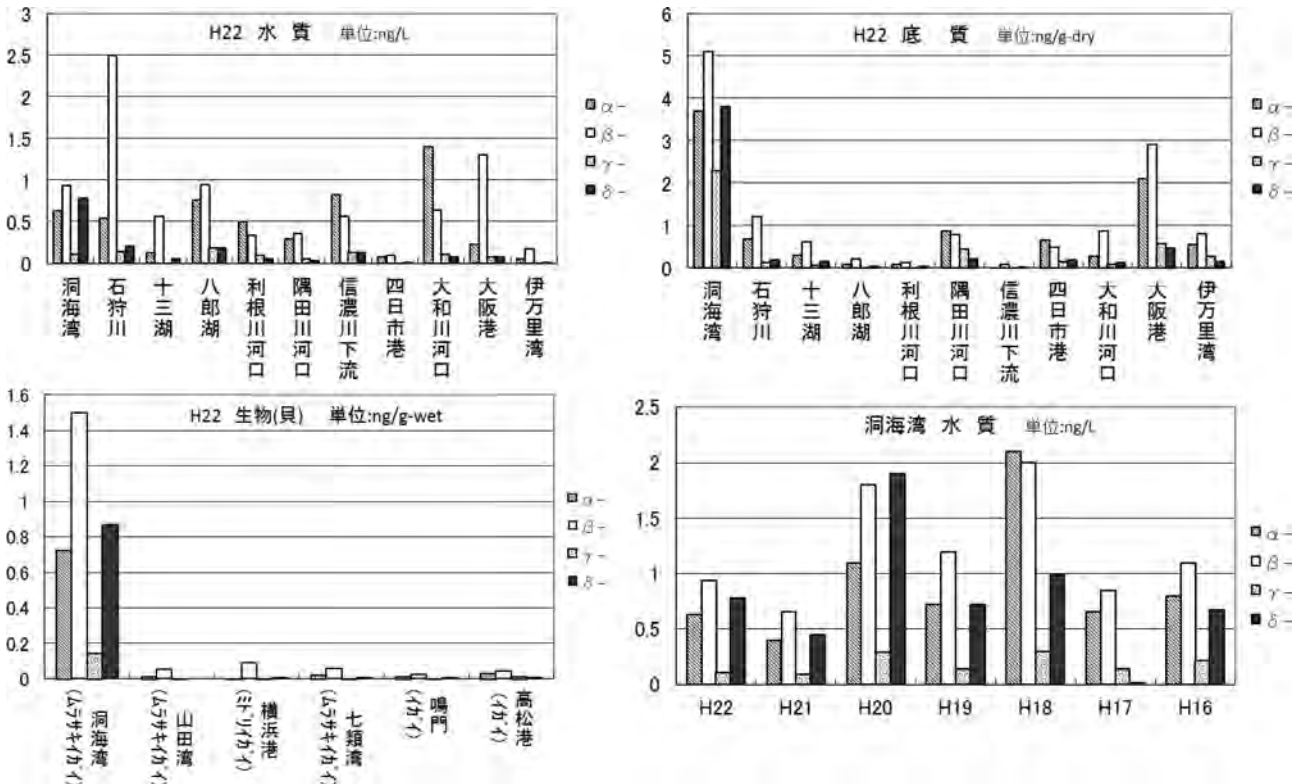


図3 環境省によるモニタリング調査結果¹⁾

また、水質における異性体分布は、底質中の分布とは異なることから、水質中のHCHの由来は、底質からの溶出や巻上げが原因ではなく、湾に流入する河川水や排水の影響が大きいと考えられる。底質中のHCHの由来については、D 7 付近に発生源があると推定されることが報告されている²⁾。

3 洞海湾に流入する河川水のスクリーニング調査

洞海湾に流入する5河川について、2011年の4月、7月、9月、翌年1月の四季に河川水をサンプリングし、半定量による888物質のスクリーニング調査を実施した。

1) 半定量によるスクリーニング調査分析方法

河川水500mLを1L分液ロートに入れ、塩化ナトリウム15gを加え、ジクロロメタン50mLで振とう抽出を2回行い、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮後、ヘキサン転溶し、窒素気流下で0.5mLまで濃縮。この前処理液に、内標準物質としてRestek custom internal standard 10 μg/mLを50 μL添加、Shimadzu GC/MS QP-2010を用いてSCANモードで測定し、K.Kadokamiらが開発したGC/MS一斉分析用データベース^{3) 4)}を用いて、半定量分析した。

2) スクリーニング調査結果

結果を表2に示す。洞海湾に流入する金手川の矢戸井堰(R-18:感潮域)の河川水のうち、2011年7月及び9月に採水した試料から、β、δ体の2種のHCHが20～48ng/Lの濃度で検出された。その他の4河川、4月及び12月、α、γ体は、検出されなかった。

表2 スクリーニング調査結果

「-」はND、単位:ng/L、(電気伝導度は、(μS/cm))

採取地点	R-18	R-1	R-12	R-14	R-16	
	矢戸井堰	栄橋	旧厚生年金病院横の橋	的場橋	則松井堰	
河川名	金手川	江川	撥川	割子川	金山川	
13-Apr-11	水温(°C)	16.4	16.3	17.5	17.3	17.0
	pH	8.0	7.9	8.2	7.9	9.1
	伝導度	46,000	45,000	410	400	860
	α-HCH	-	-	-	-	-
	β-HCH	-	-	-	-	-
	δ-HCH	-	-	-	-	-
13-Jul-11	水温(°C)	29.5	29.5	26.6	26.7	30.7
	pH	8.1	7.8	7.9	7.7	8.8
	伝導度	14,000	21,000	310	210	630
	α-HCH	-	-	-	-	-
	β-HCH	20	-	-	-	-
	δ-HCH	47	-	-	-	-
9-Sept-11	水温(°C)	29.4	28.9	25.7	27.2	28.4
	pH	7.8	7.7	8.0	8.7	9.0
	伝導度	35,000	35,000	380	250	1,500
	α-HCH	-	-	-	-	-
	β-HCH	26	-	-	-	-
	δ-HCH	48	-	-	-	-
16-Jan-12	水温(°C)	9.4	10.2	9.3	8.6	7.2
	pH	7.6	7.7	8.3	7.9	8.7
	伝導度	45,000	46,000	360	330	1,200
	α-HCH	-	-	-	-	-
	β-HCH	-	-	-	-	-
	δ-HCH	-	-	-	-	-

4 金手川における追跡調査

スクリーニング調査の結果、R-18の河川水からHCHが検出されたことから、R-18付近における追跡調査を2012年5月(中潮の干潮時)、7月(小潮の満潮時)、及び9月(大潮の満潮時と干潮時)に行い、あわせて洞海湾における異性体分布と比較検討を行った。

1) 追跡調査分析方法

5月の試料は、スクリーニング調査と同じ分析方法で試験を行った。

7月及び9月は、標準物質を用いて定量分析を行った。分析方法は、河川水500mLを1L分液ロートに入れ、塩化ナトリウム15gを加え、ヘキサン50mLで振とう抽出を2回行い、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素気流下で0.5mLまで濃縮。この前処理液に、内標準物質として林純薬工業NAGINATA内部標準Mix II 10 μg/mLを10 μL添加、Shimadzu GC/MS QP-2010のSIMモードで測定した。標準物質は、HCH等22物質を10 μg/mL含むDr.Ehrenstorfer Pesticide-Mix1037を使用し、0.005～1 μg/mLの範囲で検量線を作成し定量した。

2) 2012年5月(干潮時)の調査結果

追跡調査の試料採取地点を図4に示す。R-18付近には支流の流入があるため、R-18、本流の上流地点①、支流の上流地点②の3地点で採水した。いずれの試料からもHCHは検出されなかった(表3)。

3) 2012年7月(満潮時)の調査結果

5月と同地点の試料を定量分析した結果(表3)、すべての調査地点でα、β、γ、δ体のHCHが確認された。②の試料から最も高い濃

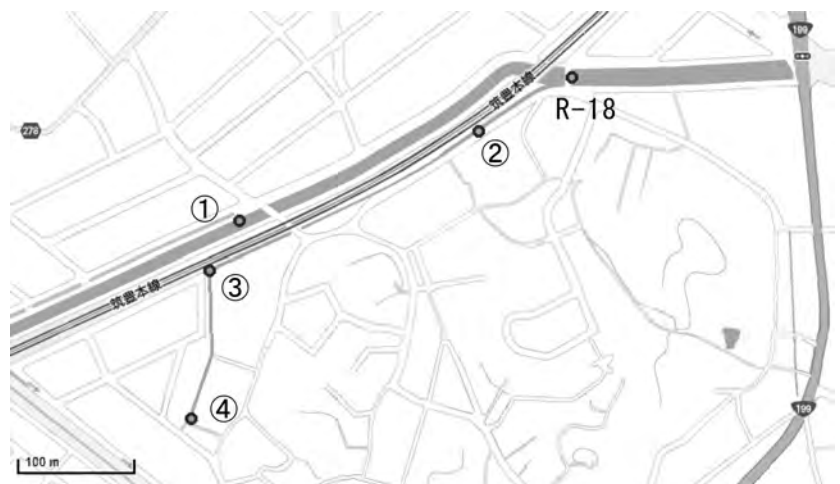


図4 追跡調査試料採取地点

度のHCHを確認したことから、R-18におけるHCHの検出原因は、支流の上流に排出源があることが推察された。
また、R-18と②の試料で検出されたHCHの約60%が δ 、約30%が β 体であった。

4) 2012年9月の調査結果

7月の追跡調査結果を受けて、9月18日の大潮の日に合わせて、満潮時の11時頃と干潮時の16時ごろに、R-18、①、②に合わせて、②のさらに上流地点③及び④の5地点で採水し、定量分析した。その結果、満潮時には③の試料から、干潮時には②の試料から最も高い濃度のHCHが確認され(表3)、②から③付近に排出源があることが示唆された。

また、複数の異性体が検出された試料については、 δ の占める割合が46～61%、 β が29～37%で異性体の構成比が7月の調査と同様であった。

表3 追跡調査結果

「-」はND、単位:ng/L、(電気伝導度は、 μ S/cm)

潮	地点	水温(°C)	pH	伝導度	α -	β -	γ -	δ -		
18-May	中潮	R-18	22.2	7.7	27,000	-	-	-	-	
	干潮	本流①	22.3	7.9	25,000	-	-	-	-	
		支流②	22.6	8.1	32,000	-	-	-	-	
11-Jul	小潮	R-18	26.4	7.6	26,000	18	78	4	160	
	満潮	本流①	26.5	7.6	22,000	4	28	2	30	
		支流②	25.2	7.2	4,300	74	310	10	760	
18-Sep	大潮	満潮	R-18	25.7	6.9	19,000	-	-	-	8
		満潮	本流①	25.3	7.2	3,800	-	-	-	7
			支流②	25.1	7.0	17,000	10	34	-	67
			支流③	24.2	6.8	10,000	34	130	8	260
	支流④	25.5	7.2	18,000	7	19	-	30		
	大潮	干潮	R-18	26.8	7.2	33,000	-	-	-	-
		干潮	本流①	26.7	7.2	34,000	-	-	-	-
			支流②	26.6	7.3	34,000	9	28	-	48
			支流③	25.2	7.7	2,300	5	11	-	14
			支流④	24.5	7.0	1,600	-	-	-	9

5 まとめ

洞海湾におけるHCHの異性体分布は、他の地域と比較すると δ 体の割合が高い。湾の水質と底質ではHCHの異性体分布の特徴が異なる。さらに、底質中の濃度が他の地域より高いにもかかわらず、水質中の濃度は他の地域と大きく変わらないこと、及び異性体分布が異なることから、湾の水質中の α 及び β 体の由来は、底質ではなく、河川や排水の影響を受けていることが示唆された。

湾に流入する5河川の水質のうち、金手川のみ、気温の高い夏季にHCHが確認された。また、その原因は、R-18付近に流入する支流に排出源があることが推察された。R-18の水質中におけるHCHの異性体分布は、湾の水質中の分布とは異なるため、HCHの由来の全てが、金手川の流入によるものではないことが確認された。 δ 体については、金手川流入の影響を受けている可能性が考えられた。

6 参考文献

- 1) 環境省,化学物質と環境(S62年度版~H23年度版)
- 2) 門上希和夫,他,洞海湾底質の化学物質汚染と底生動物への影響,日本環境化学会第18回環境化学討論会講演要旨集(2008)
- 3) K.Kadokami et al., :Development of a Novel GC/MS Database for Simultaneous Determination of Hazardous Chemicals. BUNSEKI KAGAKU,53 (6), pp581-588 (2004)
- 4) K.Kadokami et al., J.Chromatogr A, 1089, pp219-226 (2005)