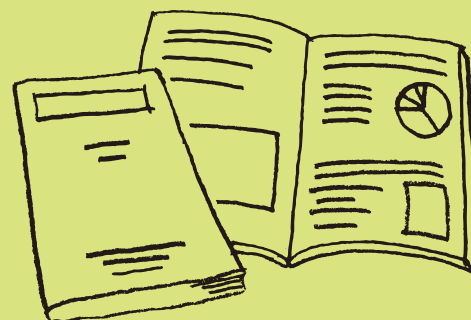


第3 講演発表・報告書



講演発表



PM2.5微量金属成分分析におけるICP/MSの内標準について

北九州市環境科学研究所 ○江口芳夫、山本昌平、松岡靖史、佐藤健司

1 はじめに

当研究所では、2年間に渡り、大気中微量粒子状物質成分測定マニュアルに基づく定期サンプリング・成分分析を行ってきた。無機元素成分分析については、いままで64元素を分析対象としてきたが、今後は環境省から求められる31元素に変更することになった。そこで、いままでの操作上の課題を整理し、手法の再検討を行ない、若干の知見を得たので報告する。

2 無機元素分析SOP

- (1) 採取方法：質量濃度は、PM2.5自動計測器PM-712（紀本電子工業(株)製、β線吸収方式）によるデータ取得。採取装置は、PM2.5サンプラーLV-250R（柴田科学(株)製）を用い、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。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。
- (2) 分析操作：フィルター1/2を用い、ふっ化水素酸2ml・硝酸5ml・過酸化水素水1mlを入れ、マイクロウェーブ分解（200℃、40分）を行い、分解液をテフロンビーカーに移す。分解容器はHNO₃（5+95）約5mlずつで3回洗浄し、洗液は分解液に合わせる。テフロンビーカーをホットプレート上に置き、テフロン時計皿を少しずらせた状態でのせた後、溶液を加熱（200℃にセット）させ、ビーカーの底を覆う程度に残り少なくなった時、温度を170℃に下げ、時計皿を外し、一滴（0.5ml程度）残る程度まで蒸発させる。ビーカーをHNO₃（5+95）約5mlで3回洗って洗液をポリ遠沈管に入れ20mlとし、内標準としてInを5ppbとなるように添加し、ICP-MS（Agilent7500c）にて計64元素を分析する。標準原液として、SPEX社製XSTC-1、7、8、331（濃度10mg/l）を用いた。

3 実験結果と考察

(1) 標準液による回収実験について

器具・容器による汚染以外で、元素の回収率に影響を与えるのは、ホットプレート上にて蒸発濃縮による元素の揮散又は再溶解の際の不溶化と考えられる。

そこで、テフロンビーカーに、最終液量20mlにおいて濃度がそれぞれ1ppb、10ppb、100ppbとなるように標準液を入れ、HF2ml、HNO₃ 5ml、HNO₃（5+95）15mlを添加し、SOPに従って処理した。

結果の一部を右に示す。

B、Na、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pbについては、常在元素であり、容器等からの一定の濃度の汚染があり、それが原因になって低濃度の時の回収率の低下になっていると考えられる。濃度レベルが上がるに従い、回収率が100%に近づく。

K、Nb、Ru、Sn、Sb、Ta、Wについては、元素の濃縮の際の揮散または再溶解に問題があると推定される。ただし、Kを除き、PM2.5の実際の試料では濃度1ppb以下であり、その場合、回収率はほぼ100%であり、分析上に問題は生じないと考えられる。

Ag、Auについては、検量線が低濃度で下に凸ということもあり、再溶解に問題がある。

(2) 有害大気汚染物質の重金属類測定用試料を使用しての回収率測定

PM2.5試料の代替として、有害大気汚染物質の重金属類測定用捕集フィルタを24分割し、それぞれ3枚ずつをランダムに選び、グループ毎に、最終液量20ml中にて無添加、1ppb添加、10ppb添加、100ppb添加に相当するよう標準液を添加し、SOPに従って、分析を行った。ただし、内標準は加えず、絶対検量線法で測定をおこなった。

その結果、各元素において、検出濃度のレベルを考慮すれば、ほぼすべての元素が、適正な範囲で回収されていることがわかった。

表1 標準液による回収率

元素	1ppb 添加	10ppb 添加	100ppb 添加
B	226	113	97
Na	-	180	105
Mg	301	124	104
Al	360	134	106
K	505	57	43
Ca	-	191	114
Ti	220	122	100
Cr	149	107	103
Mn	111	102	103
Fe	791	164	110
Ni	137	105	103
Cu	125	102	101
Zn	639	131	104
Nb	97	100	76
Ru	94	77	56
Ag	169	115	103
Sn	104	102	72
Sb	98	98	91
Ta	99	81	52
W	99	96	57
Au	55	72	81
Pb	118	102	102

(3) 内標準について

PM2.5の無機元素成分のICP/MS分析だけでなく、有害大気汚染物質の重金属類測定においても、内標準としてInを使っている。しかし、今まで、Inの濃度測定は行なっていなかった。そこで、比較的高い濃度を示した4月の有害大気汚染測定物質用フィルタの重金属類測定に当たり、Inを含む64元素の濃度測定を行なった。

実験の結果、大気中濃度に換算して、0.06～0.10ng/m³含まれていたことが分かった。したがって、この割合で、PM2.5の場合に換算する(23時間捕集23.046m³、PMとの質量比率0.7)と、最終液量20ml中における濃度は、0.02～0.04ppbとなる。PM2.5測定の場合、20ml中のIn濃度は5ppbとなるように添加していたので、いずれも1%以下であり、問題はないが、有害大気汚染物質の重金属測定では、問題である。そこで、指針にあるようにIn濃度を50ppbとすることも考えられるが、別の内標準元素を選択することも可能である。

分析結果から、低濃度(ブランク及び実試料濃度0.1ppb以下)を示している元素は、Ag、Auを除くと、Ru、Rh、Re、Ir、Pt、これらに次ぐのが、Be、In、Eu、Tb、Ho、Tm、Lu、であった。また、24年度及び25年度の有害大気汚染物質測定用フィルタを用いた64元素の濃度測定の結果から、Ru、Irは、pptのレベルで感度変動が大きい時があったので除き、その結果、Inに代わる元素として、Rh(ロジウム、103)及びRe(レニウム、185)が適当と考えられた。

そこで、26年度から、内標準としてRh及びReを最終液中濃度として5ないし10ppbとなるように添加して測定している

(4) 内標準選択時の注意について

水質汚濁に係る環境基準のカドミウムの測定方法に、準備操作として、イミノ二酢酸キレート樹脂による濃縮操作が追加された。この操作は、海水中の重金属の分析における脱塩処理としても、有用であり、当所でも利用している。

この分析操作の中に、試薬及び検体のPH5.5調製の過程がある。この操作をPHメータ(HORIBA製電極9611)を用いて行なったところ、数十～数百ppbのPbが検出された。カスタマーセンターに問い合わせたところ、電極9611の支持管に鉛ガラスを使っているという回答があり、これが原因であると判明した。

そこで、鉛フリーと銘打ってある電極9615を用いて操作したところ、今度は、数十ppbのYが検出された。再びカスタマーセンターに問い合わせると、同電極ガラスにYを含むレアメタルが使われているという回答があった。センターによると、同電極の素材は、珪素、酸化リチウム(Li)、酸化イットリウム(Y)、酸化ランタン(La)、酸化セシウム(Cs)、酸化バリウム(Ba)、五酸化タンタル(Ta)ということであった。

内標準としてレアメタルを使うのが一般的であるが、案外身近なものにレアメタルが使用されてきているので、注意が必要である。

洞海湾における生物の変遷

○江藤優子、梶原葉子、村田達海、佐藤健司(北九州市環境科学研究所)
寺師朗子(北九州市上下水道局)、山田真知子(福岡女子大学)

1 はじめに

かつて激甚な産業公害により、洞海湾は生物もすめない「死の海」と称されたが、その後のさまざまな対策により、水質は改善し水生生物の姿も見られるようになった。

平成初年度から行った「洞海湾総合調査」では多くの水生生物の生息が確認でき、さらに約20年後に行った付着動物調査ではその多様化が確認できた。

平成23年度県内保健環境研究機関合同成果発表会において付着動物組成の変化について報告したところであるが、その後の調査により若干の知見を得たので報告する。

2 概要

北九州市のほぼ中央部に位置する洞海湾は全長約13km、湾幅は0.5～1.3kmの細長い形をした小規模な閉鎖的内湾で、その周辺には鉄鋼業をはじめとする重化学工場が数多く立地している。

かつて激甚な産業公害により湾内の水質汚濁が進み、1960年代には生物がすめない「死の海」と呼ばれた。その後の規制強化や公共下水道の整備、汚泥の浚渫などさまざまな対策により水質は大きく改善され、平成元年から5年度にかけて実施した「洞海湾総合調査」では、魚類や底生動物、付着動物、海藻など多くの生物の生息を確認した。

当時の同湾は、未だ富栄養化が著しい状況であったが、平成9年に海域の窒素・リンに係る環境基準の類型指定(第Ⅳ類型)がなされ、窒素・リン濃度は大幅に低減した。このような水質変化に伴い、生物の生息状況にも変化が起きていることが推測されたため、平成22年から再び付着動物調査を行った。付着動物は岩や岸壁などに固着して生活するため、泳ぎ回る魚などに比べると水質の変化を反映しやすく、湾内の水質環境を知る上で重要な生物といえる。調査の結果、出現種数の増加やかつての優占種の激減など、付着動物の組成は健全な方向へと変化していることが確認できた。

かつての優占種であるムラサキガイやマガキ、コウロエンカワヒバリガイの激減については、水質環境の変化以外の影響も考えられることや、単年度の調査結果であり次年度以降も同様の結果が得られるか疑問が残ることなどから、平成26年、目視による追跡調査を実施し、季節変化に伴う出現種の消長を確認した。

3 調査方法

3.1 付着動物組成調査

調査は「洞海湾総合調査(付着動物調査、H3-4年実施)」と同様の方法で行った。

- (1) 調査時期 平成22年8月、10月、12月、平成23年5月、計4回
- (2) 調査地点 5地点(図2、記号●)、各地点深度別3層
深度別3層：潮間帯(潮位+20～50cm)、潮下帯(潮位-50～-80cm)、海底付近(海底から120～150cm)
- (3) 試料採取 ①30×30cm方形区内の付着動物を潜水作業により剥ぎ取り
②10%中性ホルマリン海水で固定し、1mm以上を篩い分け
③同定、個体数及び湿重量を計測

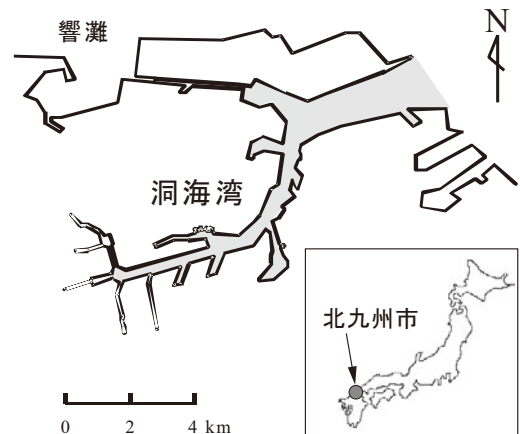


図1 北九州市洞海湾

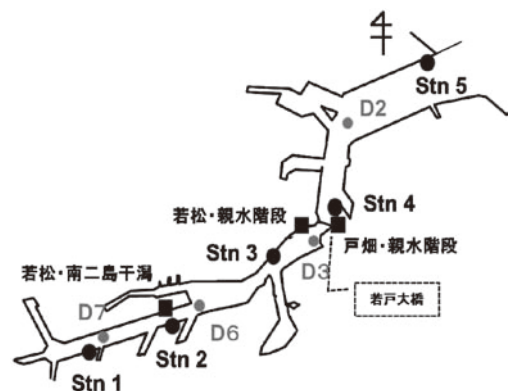


図2 調査地点

(4) 水質測定項目

現場測定：水温、透明度、溶存酸素(DO)、塩分、クロロフィルa (Chl.a)

水質分析：化学的酸素要求量(COD)、全窒素(T-N)、全リン(T-P)、浮遊物質(SS)

3.2 優占種消長調査

(1) 調査時期

平成26年2/27、3/28、5/1、5/28、7/11、8/22・25、計6回

(2) 調査地点 3地点(図2、記号■)、

潮位+30cm程度

(3) 調査方法 30×30cm方形区3区画内の種類、被度を目視観察

(4) 被度の算出 100交点上に出現した生物の数を計測し、割合を算出

4 結果と考察

4.1 水質環境の変化

地点別の水質(平均値)の変化を図3に示す。

全地点、ほぼすべての項目で水質が改善しており、これは常時監視の経年変化と同様の傾向であった。特にDO、T-N、T-Pの顕著な改善が確認され、夏季のDOについては、H3-4年調査ではStn.3よりも湾奥側で広く貧酸素状態が確認されたが、H22-23年調査では確認されなかった。水温は19.8℃から20.9℃に上昇しており、地点別に見ても全地点で上昇していた。

4.2 付着動物の変化

H22-23年調査の出現種は、海綿動物2種、軟体動物82種、触手動物のコケムシ類6種、腕足類2種、節足動物のフジツボ類8種、原索動物ホヤ類18種の計118種で、H3-4年調査の海綿動物1種、軟体動物47種、コケムシ類4種、フジツボ類7種、ホヤ類15種の計74種から大きく増加した。地点別にみても全地点で増加しており(図4)、カイメンなどH3-4年は湾口部でのみ確認されていたものがH22-23年は湾奥でも確認された。

出現量(湿重量)は、Stn.1で若干増加したが、他4地点では1/5から1/10程度に大きく減少した。これはムラサキガイやマガキ、コウロエンカワヒバリガイなど圧倒的な優占種であった二枚貝が激減したためで、ホヤやコケムシ、カイメン、フジツボなど多様な生物が均等に分布する状況となった。

ムラサキガイ、コウロエンカワヒバリガイについて、個体数と殻長を用いた個体群動態の解析を行った。ムラサキガイは、H3-4年調査では春に確認された新規加入群がその後も周年にわたり出現し、湾口部では大型の越年群も確認されたが、H22-23年は5月に確認された新規加入群が8月にかけて成長したものの、その後は全ての地点で生体は観察されなかった。これは夏季の高水温が一因と考えられる。コウロエンカワヒバリガイは、H3-4年調査では湾奥から湾央にかけて四季を通じて出現し、8月または10月に新規加入した個体群の成長が認められた。H22-23年は、8月に新規加入群が確認され、湾奥では周年にわたり出現・個体群の成長も認められたが、分布は上層に偏り、他の地点では10月以降は個体数が減少した。

マガキは、H3-4年調査では四季を通じて大量に確認されたが、H22-23年調査では激減していた。

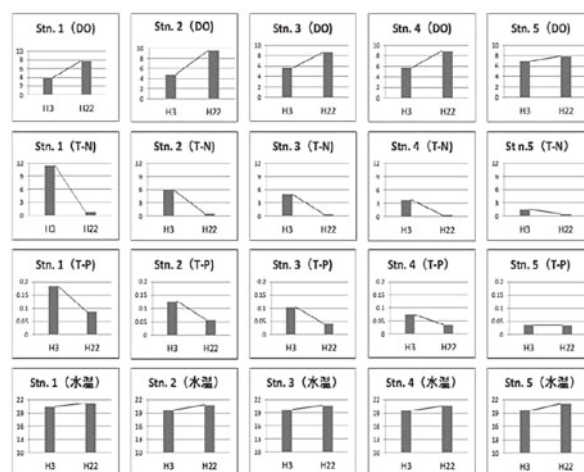
4.3 優占種の消長

平成26年調査の、各調査地点の概要及び生物の出現状況は次のとおりである。

地点別に出現種の被度の変化を図6に示す。

若松・南二島干潟

調査地点は、湾奥寄りStn.2の対岸に位置し、干潮時には岸から約13m程度が乾出する平らな地形をしている。床面にはこぶし大から人頭大の岩石が多く見られ、これらのうち、立方体に近い形をした比較的大きな岩を調査対象と



単位：水温(℃)、その他(mg/L)

図3 洞海湾の水質環境の変化
(年4回・各地点3層の平均値)

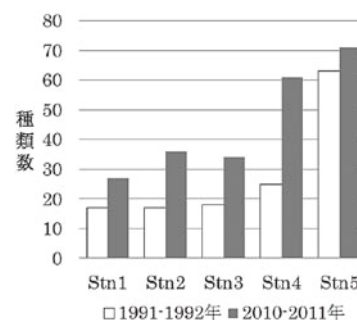


図4 出現種数の変化

した。

被度が最も高い種はフジツボで、その他コウロエンカワヒバリガイ、マガキが多く見られた。時期が進むにつれ、コウロエンカワヒバリガイとマガキの個体は大きく成長した。8月になるとマガキの一部は死滅し、一部は岩に付着していた殻ごと剥落し、その周囲のコウロエンカワヒバリガイも剥落した。一方、後日の調査で数ミリ程度のコウロエンカワヒバリガイの稚貝が見られるようになった。

なお、5/1には対象の岩が水没していたため調査できなかった。

若松・親水階段

調査地点は、湾中央Stn.3の東側に位置する親水域で、水際まで階段で行き来することが出来、階段の下から3段の踏み面を調査対象とした。

被度が最も高い種はコウロエンカワヒバリガイで、マガキや海草も確認された。

しかし、5/28には、剥ぎ取られたような状態で大部分の生物がいなくなったことから、以降の調査を中断することとした。

戸畑・親水階段

調査地点は、湾中央寄りStn.4に近い親水域で、垂直護岸を調査対象とした。

被度が最も高い種はマガキで、時期が進むにつれ個体は大きく成長したが、7/11以降、殻だけのものが増え、徐々に被度は下がっていった。8月になると、数ミリ程度のコウロエンカワヒバリガイの稚貝が多く見られるようになった。

ムラサキイガイは、平成26年はいずれの地点でも確認することは出来なかった。

地点ごとの優占種の違いについては、湾内での位置の違いのほか、調査対象の形状や向き（水平と垂直など）の違いも影響していると考えられる。

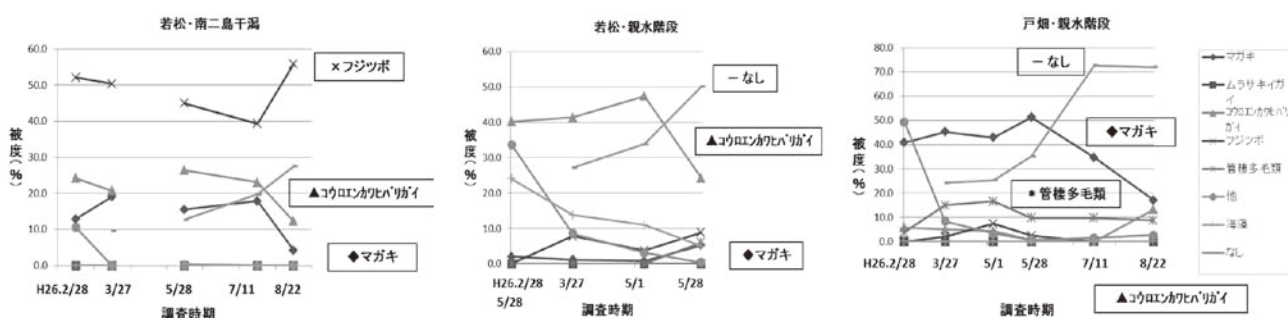


図6 出現種の被度の変化

5 まとめ

約20年の期間をあけて付着動物の生息状況を調べたところ、次のことが確認された。

- ・湾全体の付着動物の量は1/5程度に減少し、種類数は1.5倍程度に増加した。
- ・ムラサキイガイ、マガキ、コウロエンカワヒバリガイ3種の二枚貝が圧倒的に優占した状況から、ホヤ、コケムシ、カイメン、フジツボなど多様な生物が、湾全体で均等に分布するようになった。
- ・ムラサキイガイ、コウロエンカワヒバリガイなど、汚濁した内湾に多く繁殖する外来種が激減した。
- ・湾口部のみで観察されていたカイメンなどが、湾奥でも確認された。
- ・ムラサキイガイは、5月に個体群の新規加入が認められ、8月にかけて成長が確認されたが、10月には壊滅し、夏季を越すことが出来なかった。
- ・コウロエンカワヒバリガイは、湾中央から湾口では、個体群の新規加入が認められたのは8月のみで、10月以降は激減した。
- ・マガキは、湾全体で激減していた。

また、平成26年の追跡調査において、これまでのところ次の状況が確認された。

- ・マガキは春から夏にかけて大きく成長したが、8月頃に多くの個体が死滅した。
- ・8月頃から、コウロエンカワヒバリガイの稚貝が出現するようになった。
- ・いずれの地点においても、ムラサキイガイを確認することは出来なかった。

これらから、H22-23年に行った付着動物組成調査の結果と同様、ムラサキイガイ及びマガキの生息については、衰退傾向にあることが確認された。

今後も追跡調査を継続して行い、季節変化に伴う付着動物の消長を把握したい。

※本調査のうち付着動物組成の変化に係る調査については、三井物産環境基金の研究助成を受けて実施しました。