

LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究(57)

○長谷川 瞳¹⁾, 平生進吾¹⁾, 田原 るり子²⁾, 八重樫 香³⁾, 伊藤 朋子³⁾, 和田 丈晴⁴⁾, 清水 明⁵⁾, ○鈴木 茂⁶⁾, 内藤 宏孝⁷⁾, 八木正博⁸⁾, 鶴川正寛⁹⁾, 羽賀雄紀⁹⁾, 大月史彦¹⁰⁾, 浦山豊弘¹¹⁾, 飛石和大¹²⁾, 塚谷裕子¹²⁾

(¹⁾名古屋市環科セ, (²⁾北海道立総合研究機構, (³⁾岩手県環保研セ, (⁴⁾化評研, (⁵⁾千葉県環研セ, (⁶⁾中部大, (⁷⁾愛知県環調セ, (⁸⁾神戸市環保研, (⁹⁾兵庫県環研セ, (¹⁰⁾岡山県消防保安課, (¹¹⁾岡山県環保セ, (¹²⁾福岡県保環研)

環境化学討論会(府中市) 2013.6

1 はじめに

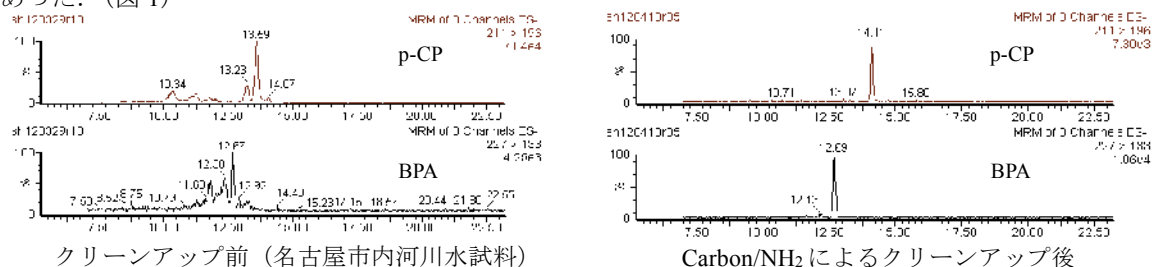
GC/MS では測定困難な環境中化学物質について, LC/MS の適用可能性を検討した. 本報は, 平成 24 年度環境省委託化学物質分析法開発(LC/MS)における検討で得られた主な知見を取りまとめたものである.

2 結果及び考察

2.1 水中のビスフェノール A および p-クミルフェノールの分析

ビスフェノール A (BPA)は, ポリカーボネート樹脂・エポキシ樹脂合成原料, 塩化ビニル樹脂添加剤などに, p-クミルフェノール (p-CP)は界面活性剤原料, 樹脂改質剤・ゴム・潤滑油等の安定剤などとして, とともに幅広く使用されている. 環境水中の分析法の要求感度は, BPA が 0.0024 µg/L, p-CP が 0.24 µg/L で, これら 2 物質を LC/MS/MS により同時分析した. 溶離液は水・メタノールを使用し, 分析カラムに XBridge Shield RP18 (2.1 mm × 100 mm × 3.5 µm) waters を用いて, ESI-negative モードで測定を行った.

結果, 装置検出下限値(IDL)は BPA が 0.0013 µg/L, p-CP が 0.0016 µg/L (試料換算値)であった. 固相抽出による前処理を行うが, その際, BPA の操作ブランクが IDL 以上の濃度で検出されることがあるため, 固相カートリッジおよび器具, 精製水に細心の注意を払う必要がある. 特に精製水に関しては, 濃縮することにより, BPA が検出される可能性があるため, 分析に使用する精製水中の BPA の有無を事前に確認し, 必要に応じて市販の精製水を用いることとする. また, 環境水試料を濃縮することで, 測定時にイオン化抑制が起こるため, クリーンアップを行う必要がある. 様々なクリーンアップ固相を用いて検討を行った結果, Carbon/NH₂ (waters 社)の使用が最適であった. (図 1)



クリーンアップ前 (名古屋市内河川水試料)

Carbon/NH₂によるクリーンアップ後

図 1 クリーンアップ結果

名古屋市内の河川水および海水試料を測定した結果, BPA は数~数百 ng/L のレベルですべての地点から検出され, p-CP も多くの地点で検出された.

2.2 底質中のビスフェノール A の分析

底質中の分析法の要求感度は, BPA が 0.005 µg/g-dry で LC/MS/MS により分析した. 溶離液は水・メタノールを使用し, 分析カラムに XBridge Shield RP18 (2.1 mm × 100 mm × 3.5 µm) waters を用いて, ESI-negative モードで測定を行った.

測定の結果, 装置検出下限値(IDL)は 0.00038 µg/g-dry (試料換算値)であった. 底質中には様々な夾雑物が多量に含まれていることが予想されるため, 必ずクリーンアップを行う必要がある. 今回, 様々なクリーンアップの検討を行った結果, Bond Elut PSA により不要な脂溶性物質を除去し, Bond Elut C18 により色素等の除去を行うこととした. さらに, 名古屋市内や岩手県内の底質を測定した結果, 名古屋市内の底質では 0.16 µg/g-dry の高レベルで観測された一方で, 岩手県内の底質では 0.0040 µg/g-dry の低レベルであり, 顕著な地域差が見られた.

名古屋市における ^{14}C を用いた炭素エアロゾルの発生源解析

池盛文数, 山神真紀子, 本庄浩司¹⁾, 中村俊夫²⁾

¹⁾ 名古屋大学大学院環境学研究科, ²⁾ 名古屋大学年代測定総合研究センター

第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会 (京都市) 2013. 8

1 はじめに

大気エアロゾルは、ヒトに対する健康影響、また気候変動に関わる因子の一つと考えられており、その環境動態が注目されている。都市大気に関して言えば、近年、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) に環境基準が設定され、成分組成に関する調査、その発生源解析などが盛んに行われている。特に炭素成分は、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の成分で質量濃度に占める割合が大きく、その発生源を特定できれば、 $\text{PM}_{2.5}$ の削減対策に対して大きく貢献できる。しかし発生源は多様性に富んでいるため、特定が非常に難しく、様々なアプローチによる研究が行われている。

近年、同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められる中で、放射性炭素 ^{14}C をマーカーとして用いたエアロゾル中の炭素、また成分として多環芳香族炭化水素などに関する研究が行われている。 ^{14}C を用いることにより、化石燃料起源と現生植物起源の配合比を知ることができる。国内においては、エアロゾルに関する ^{14}C の知見はまだ多くなく、精力的な研究が期待されている。今回は、2003 年 4 月～2004 年 3 月に名古屋市内 1 地点で採取した $\text{PM}_{2.5}$ について、全炭素中の ^{14}C を測定したのでその結果と考察について報告する。

2 方法

$\text{PM}_{2.5}$ は FRM2000 (R&P 社製) を用いて、23.5 時間、流速 16.7 L/min で名古屋市環境科学調査センター屋上にて石英繊維ろ紙およびテフロンろ紙に採取した。 ^{14}C 濃度は名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて測定した。分析精度を確保するため、数日分を採取順に合わせ、全炭素 (TC) の ^{14}C 濃度 (% Modern Carbon, pMC) を測定した。また ^{14}C 濃度から BC (Biomass-derived Carbon), FC (Fossil-fuel-derived Carbon) を計算した。

3 結果

2003 年度に採取した $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の平均値は $27.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。春季は OC, $\text{PM}_{2.5}$ が高濃度となった。その後、各成分、同じような濃度推移が見られ、秋、冬にかけては高濃度であった。OC, EC の $\text{PM}_{2.5}$ に対する含有率は、それぞれ 21%, 19% と大きく、炭素だけで全体の質量濃度の 4 割を占めていた。また春季において、pMC と OC/EC は高い値であり同じような変動が見られた。大陸からの影響を考察するため、春季に関して、サンプリング日毎に後方流跡線解析を行い、各日の OC/EC と比較したところ、pMC が高い期間に OC/EC が高い日は、東シベリアからの気塊が流れ込んでいることが確認できた。2003 年にはシベリアにおいて大規模な森林火災が発生したことが知られており、日本国内でも森林火災により発生したエアロゾルが富士山の山頂で観測されている。バイオマス燃焼の指標とされる K^+ は、OC/EC や OC と同じような上昇は見られなかった。しかし、森林火災は粒子だけでなく VOC も発生することが知られているため、これらの二次生成粒子が到達し、pMC と OC/EC の上昇に寄与した可能性も考えられる。

BC と FC について、平均値は、BC が $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, FC が $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と化石燃料起源炭素の寄与が大きいことがわかった。春季は、BC が FC よりも濃度が高い期間があったが、それ以降は FC の方が高濃度であった。秋から冬には $\text{PM}_{2.5}$, OC, EC と同じように BC や FC も高濃度になる期間が見られた。この高濃度期間は風速が弱かったことから、大気がより安定化し、近隣の発生源から排出された粒子が拡散しなかったことが、高濃度を引き起こした原因と考えられる。

4 謝辞

本研究をまとめるにあたり、産業技術総合研究所の兼保直樹氏にご助言をいただきました。ここに記して、感謝の意を示します。

Source apportionment of carbonaceous PM_{2.5} with ¹⁴C analysis in Nagoya, Japan

F. Ikemori, K. Honjyo¹⁾, M. Yamagami, T. Nakamura²⁾

1) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,

2) Center for Chronological Research, Nagoya University

The 2013 European Aerosol Conference (Prague) August, 2013

1 Introduction

Radiocarbon (¹⁴C) is a powerful tracer for estimating the source apportionment of carbonaceous compounds because ¹⁴C can be used to discriminate between modern and fossil carbon. There are many studies of PM using ¹⁴C in Japan, however studies with ¹⁴C analysis for annual and long-range transport from Asian continent are few. We measured ¹⁴C concentrations of total carbon (TC) in PM_{2.5} in Nagoya to investigate the source apportionment of carbonaceous compounds and the long-range transport from Asian continent.

2 Method

Sampling of PM_{2.5} was conducted in Nagoya, Japan. Nagoya is located almost at the center of Japan (latitude 35°18'N, longitude 136°91'E), has a temperate climate (average temperature of 16.6 °C), over 2.2 million inhabitants and is one of the major cities in Japan. We carried out daily sampling of PM_{2.5} for 23.5 h using FRM-2000 from April 2003 to March 2004 at an urban site in Nagoya. 173 samples were collected for a year. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were analyzed by the IMPROVE thermal/optical reflectance (TOR) method with carbon analyzer (Sunset Lab). ¹⁴C/¹²C ratio was measured with an AMS ¹⁴C system at Nagoya University. The samples for 3-11 days were pooled, because it required more than 1 mgC per 1 measurement in order to measure ¹⁴C/¹²C ratio with sufficient accuracy. Biomass carbon (BC) and fossil fuel carbon (FC) were calculated by the previous method (Takahashi et al, 2007).

3 Result

Especially in spring, pMC and OC/EC show similar seasonal variations. It is suggested that the change of pMC is not influenced by primary sources (e.g. diesel, industry, etc.) but by other sources (e.g. secondary generation from volatile organic compounds (VOC), long-range transport, etc.).

BC concentration shows variations similar to OC in spring. Backward air mass trajectories were calculated during the sampling period in spring to identify the source region of high BC concentrations because the air mass flows from the Asian continent in spring. The air mass came from Siberia when OC and OC/EC have high values especially 5-1 and 6-1 (Fig. 2). However the result of 6-2 that has lower OC and BC concentration than 5-1 or 6-1 showed that the air mass came from various regions. In Siberia, large forest burning happened in 2003. High BC concentration in 5-1 and 6-1 is influenced by this forest burning in Siberia.

BC and FC show high concentrations in fall to winter. Some reports say that open burning of agricultural biomass and dry vegetation might be the dominant sources of biomass-derived aerosols. It is considered that biomass burning is important contributor to total carbon (TC) in fall to winter, because daily concentrations of K⁺ which is a known tracer for biomass burning show good correlation with BC. In addition, it is considered that fossil-origin carbon from primary sources is important contributor to TC, because daily concentrations of NO₃, NO_x and CO which are known the tracers for primary sources (e.g. diesel, industry, etc.) show good correlation with FC. The high BC and FC concentrations were due to atmospheric stability, because the velocity of the wind showed reverse variations for BC and FC.

Takahashi, K. et al., Water, Air, Soil Pollut. , **185**, 305–310 (2007)

名古屋市における PM_{2.5} の発生源推定

山神 真紀子, 久恒 邦裕, 池盛 文数

第 54 回大気環境学会年会（新潟市）2013.9

1 はじめに

名古屋市では微小粒子状物質（PM_{2.5}）の常時監視として、平成 24 年度に市内 6 地点で PM_{2.5} の成分分析調査を行った。この成分分析結果を基に PMF 法を用いて発生源の推定を行い、風向を組み合わせることで各発生源の位置を推定する Conditional Probability Function（以下、CPF 法）を用いて検討を行った。

2 方法

PM_{2.5} の成分分析調査は、環境省の「微小粒子状物質（PM_{2.5}）の成分分析ガイドライン」に基づいて行った。調査地点は常時監視測定局の一般環境大気測定局である八幡中学校、白水小学校、滝川小学校と、自動車排出ガス測定局の元塩公園、港陽、上下水道局北営業所の計 6 地点で行い、1 季節 2 週間、四季にわたって調査を行った。PM_{2.5} 採取装置はサーモ・エレクトロン製 FRM2000 および FRM2025 を用いた。PTFE ろ紙で採取したサンプルは質量濃度測定、イオンクロマトグラフを用いたイオン分析、ICP-MS を用いた金属分析に使用し、石英ろ紙で採取したサンプルは熱分離光学補正法を用いた炭素分析に用いた。リセプターモデルには EPA-PMF3.0 を用いた。発生源推定には SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, OC, EC, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sb, Pb の 21 成分を用いた。風向データは常時監視測定局および名古屋地方気象台のデータを用いた。次式により発生源別に CPF 値を求めた。閾値は各発生源因子の寄与率が上位 25% の場合とした。

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad \begin{array}{l} m_{\Delta\theta}: \text{上位 25\% の風向 } \theta \text{ の数,} \\ n_{\Delta\theta}: \text{風向 } \theta \text{ の総数} \end{array}$$

3 結果

名古屋市内 6 地点における PM_{2.5} の平均濃度は 16.5～19.3 μg/m³ で、春季に濃度が高く、夏に低い傾向であった。PMF 法により発生源因子数は 8 種類となった。推定された発生源は、土壌粒子、海塩粒子、自動車排気粒子、重油燃焼、石炭燃焼、廃棄物焼却、鉄鋼業、二次生成硝酸塩と推定された。

重油燃焼の CPF プロットを図に示す。どの地点も南方向を示しており、市内の重油燃焼に寄与している発生源が市内南部または市の南側に位置している可能性を示した。

市内南部や市の南側は工場地帯であること、また、名古屋港が市の南部に位置することから、重油燃焼の発生源としてはこれらに位置する工場や名古屋港を航行する船舶の影響が大きい可能性が示唆された。

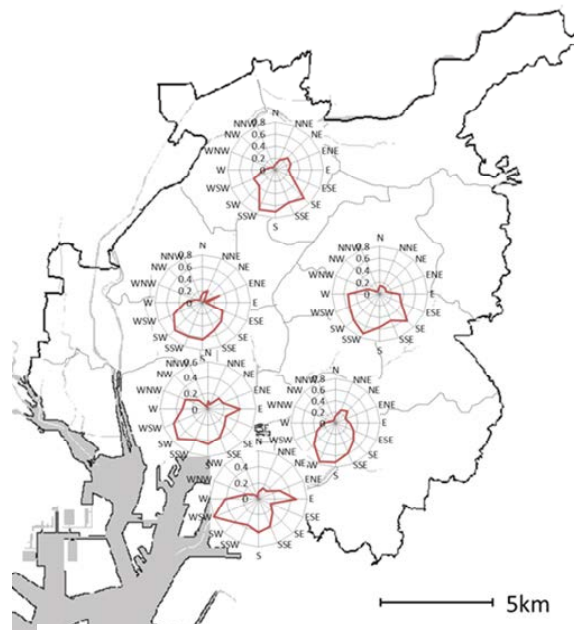


図 重油燃焼の CPF プロット

PSCF 法を用いた雨水中成分の発生源解析-2-

久恒 邦裕, 中島 寛則, 山神 真紀子

[全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究（越境／広域大気汚染）]

平成 25 年度 大気環境学会年会（新潟県新潟市） 2013. 9

1 はじめに

名古屋市環境科学調査センターでは、全環研酸性雨広域大気汚染調査研究部会の一環として週毎に酸性雨を回収しイオン成分等の分析を実施している。また、全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究（越境／広域大気汚染）では同じサンプルを用いた金属成分の分析も行っている。前回¹⁾、これらの分析結果から PMF 法により発生源の推定を行い、さらに PSCF 法によって発生源位置についても解析を行ったがサンプル数が 40 と少なかったため、今回は 2 年分のデータ、80 サンプルを用いて同様の解析を行った。

2 方法

本検討で用いた酸性雨のサンプルは、名古屋市環境科学調査センター（愛知県名古屋市南区）屋上において平成 23 年 4 月 5 日～平成 25 年 3 月 25 日までの期間で、原則 1 週間ごとに回収された。イオン成分(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})はイオンクロマトグラフで、金属成分(Al, Ti, V, Fe, Mn, Ni, etc.)は ICP-MS を用いて分析を行い、pH は pH 計を用いて測定した。この成分分析の結果を降雨量と掛けて湿性沈着量(mg/m^2)として解析を行った。PMF 法の解析は EPA PMF 3.0 を用い、分析可能なサンプルが採取された 80 週分のデータを用いた。後方流跡線は HYSPLIT モデルを用いて出発高度を 300m, 1500m および 3000m として 120 時間で引いた。PSCF 法は任意の範囲（緯度*i*～*i*+1 度、経度*j*～*j*+1 度）を通った気塊の回数を n_{ij} 、発生源寄与率の高い気塊が通った回数を m_{ij} として以下の式（1）で PSCF_{ij} の値を計算し、その結果を地図上に示し、出発高度ごとに発生源位置の推定を行った。

$$\text{PSCF}_{ij} = n_{ij} / m_{ij} \quad \cdots \text{式 (1)}$$

なお、発生源寄与率は 75% 値以上のものを高い寄与率と判断し、また m_{ij} の小さな場所は補正係数を乗じた。

3 結果と考察

PMF 解析($n=80$)の結果、ファクターは前回と同じように 5 種類に分けられた。ファクター 1 は<B, Ti, V, Cr, Ni, Mo, W>が、ファクター 2 には< Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Sr>が、ファクター 3 には<Sn>が、ファクター 4 には< H^+ , Al, Fe, Se, Pb>が、ファクター 5 には< Ca^{2+} , Mn, Sr>などが多く含まれる結果であった。

後方流跡線の開始時間については、酸性雨の降雨時間について名古屋地方気象台（名古屋市千種区：サンプル採取場所から北東へ約 9km）のデータを使い、降雨量が 0.5mm/h 以上の全時間（全降雨）、降り始めから積算降水量が 3mm を超える時間まで（初期降雨）と、各降雨の降水量の最も高い時間（降雨ピーク）をそれぞれ選択し、週ごとの PMF 解析結果と組み合わせることで PSCF 法による解析を行った。ファクター 2 は、その成分から海塩粒子だと判断し、PSCF 法の結果をみると降雨時間や出発高度に限らず南～南東の太平洋上が発生源として示され、従来の知見と合わせて妥当であると判断した（図 1:1500m の結果のみ）。他のファクターについて見ると、出発高度が 500m のデータや 1500m のデータと比較すると、出発高度 3000m のデータは PSCF 値が高い（発生源が存在する確率が高い）ポイントが少なく、またメッシュ図の形状も異なるように見える。これは、後方流跡線の出発高度と実際の雨雲の高さの誤差などによる影響だと考えられる。全降雨、初期降雨、降雨ピークの差に関しては、今回のデータでは明確な違いは見られなかった。

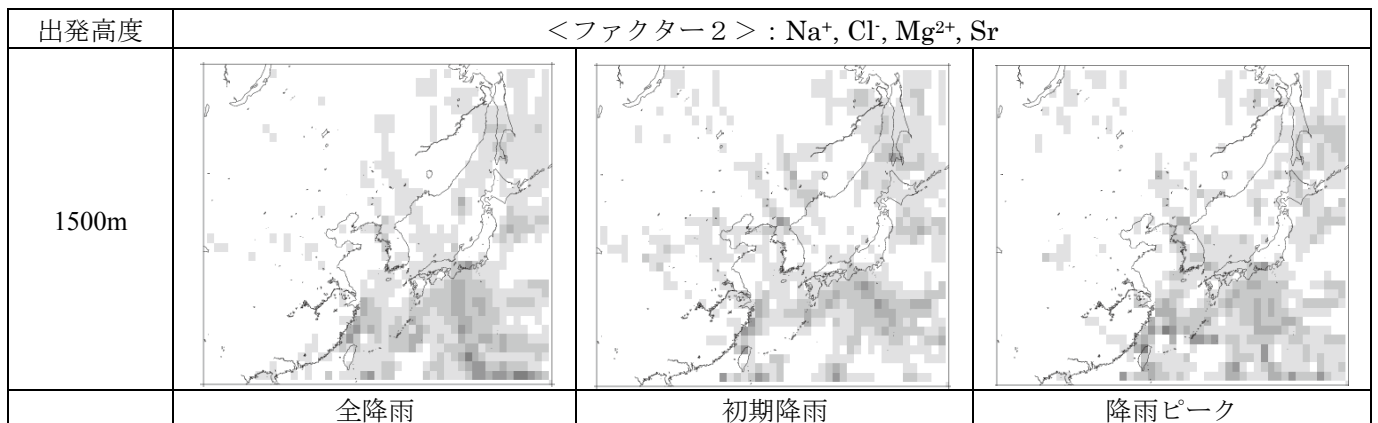
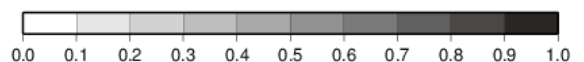


図 1 後方流跡線の開始時間の違いによる PSCF の変化

1) 第 53 回大気環境学会年会 講演要旨集, p.398



炭素同位体を用いた名古屋，福岡における

大気エアロゾルの由来解析

池盛 文数， 肥後 隼人¹⁾， 中島 大介²⁾， 中村 俊夫³⁾

¹⁾ 福岡市博多区保健福祉センター，²⁾ 国立環境研究所，³⁾ 名古屋大学年代測定総合研究センター

第 54 回大気環境学会年会（新潟市）2013. 9

1 はじめに

大気エアロゾルは，ヒトに対する健康影響，また気候変動に関わる因子の一つと考えられており，その環境動態が注目されている．近年，炭素の安定同位体 ^{13}C や放射性同位体 ^{14}C をマーカーとして用いたエアロゾル中炭素の研究が行われている．今回，福岡，名古屋において採取した大気粉じんについて，イオン成分，炭素成分，炭素同位体 ^{13}C 及び ^{14}C を用いてその起源や大陸輸送の影響を考察した．

2 方法

サンプルは，ハイボリュームエアサンプラーを用い，流速 700L/min で石英繊維ろ紙に捕集した．採取は 2011 年 6 月より行い，フィルターは基本一週間ごとに交換した．成分測定に関しては，イオンクロマトグラフ法により，イオン成分，TOC 計を用いて水溶性有機炭素（WSOC）を測定した．また，熱分離・光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer を用い，IMPROVE プロトコルにより有機炭素（OC），元素状炭素（EC）を測定した． $\delta^{13}\text{C}$ は安定同位体比質量分析計（Finnigan MAT252）を用いて測定した．タンデム加速質量分析計（High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS）を用いて全炭素（TC）の ^{14}C 濃度（% Modern Carbon, pMC）を測定し， ^{14}C 濃度から BC（Biomass-derived Carbon），FC（Fossil-fuel-derived Carbon）を計算した．

3 結果

福岡，名古屋について，夏季（6/7-7/19，名古屋，福岡ともに $n=6$ ），秋季（10/18-12/6，名古屋，福岡ともに $n=7$ ），冬季（12/6-2/28，名古屋 $n=12$ ，福岡 $n=10$ ），春季（2/28-4/3，名古屋，福岡ともに $n=5$ ）に分類した．

炭素成分に関して，名古屋は（OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 3.6→秋季 5.0→冬季 3.1→春季 3.9，EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 2.1→秋季 2.7→冬季 1.8→春季 1.8），福岡は（OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 2.2→秋季 3.1→冬季 2.9→春季 4.0，EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 0.92→秋季 1.3→冬季 1.4→春季 1.5）であった．名古屋は OC, EC とも秋季に高濃度で冬季は比較的低濃度であるが，福岡は夏季に低濃度で秋季から春季にかけては夏よりも高濃度であった．

続いて，炭素同位体に関して，名古屋の ^{14}C 濃度の変動は（夏季 49.1→秋季 53.6→冬季 46.3→春季 55.6）で， $\delta^{13}\text{C}$ (‰) は（夏季 -25.3→秋季 -25.7→冬季 -25.4→春季 -25.3）であった．福岡の ^{14}C 濃度の変動は（夏季 60.2→秋季 55.4→冬季 50.5→春季 64.3）， $\delta^{13}\text{C}$ (‰) は（夏季 -25.2→秋季 -24.9→冬季 -24.4→春季 -24.6）であった．硫酸イオンは偏西風に乗って大陸から輸送されていることが知られているが，名古屋では夏季に比べ冬季に減少する（夏季 $4.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ →冬季 $3.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）のに対し，福岡では夏季よりも冬季の方が高かった（夏季 $4.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ →冬季 $5.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）．

中国産石炭の $\delta^{13}\text{C}$ は -23.7‰ と報告されており，大陸に近い福岡は，暖房期に石炭を使用する大陸からの石炭燃烧由来炭素の輸送の影響をより強く受けていると考えられ， $\delta^{13}\text{C}$ がより大きくなり，硫酸イオンの濃度も増加したと考えられる．また石炭燃烧由来炭素輸送の影響により ^{14}C 濃度が冬季に大きく減少したことが考えられる．春季は，花粉の影響が大きく，特に ^{14}C 濃度に関して大陸からの輸送を議論するのは難しかった．

名古屋は，秋季に炭素成分が高濃度になるが，WSOC に加え， ^{14}C 濃度から算出した BC も高濃度であった（WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 1.8→秋季 2.7→冬季 1.5→春季 1.8，BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 2.8→秋季 4.1→冬季 2.2→春季 3.1）．秋季には野焼きによる粒子排出が懸念されるが，バイオマス燃烧のトレーサーと考えられている K^+ は炭素成分ほど顕著な増加は見られなかった（ K^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;夏季 0.16→秋季 0.21→冬季 0.15→春季 0.18）．今後はバイオマス燃烧の有機トレーサーであるレボグルコサンの測定を行い，バイオマス燃烧についても検証していきたい．

ライフサイクルアセスメント手法を用いたバイオディーゼル 燃料化モデル事業の評価

中島寛則

第 18 回資源循環型ものづくりシンポジウム（名古屋市）2013.12

1 はじめに

バイオマス燃料は近年注目されており，市民の家庭からでる使用済み食用油を回収し，ゴミ収集車等の燃料(バイオディーゼル燃料；BDF)としてリサイクルする試みも全国的に広がっている．

名古屋市でも平成 21 年 6 月より，家庭系廃食用油のバイオディーゼル燃料化モデル事業として，市内の回収拠点店舗において，家庭からの廃食用油を回収し，BDF に精製して，ゴミ収集車および市バスの燃料として使用するシステムを構築している．本研究では，名古屋市での BDF 利用における CO₂ 排出量を，LCA 手法を用いて算出し，元々の燃料である軽油をそのまま使用した場合と比べることにより，廃食用油をリサイクルした際の環境への影響を評価したので，その結果について報告する．

2 方法

本研究では廃食用油の利用システムを原料入手過程，BDF 精製過程，および燃料消費過程の 3 つの過程に分類し，各過程での CO₂ 排出量について，軽油を用いた場合と廃食用油を用いた場合とで算出し比較した．今回は平成 21 年 6 月から平成 22 年 1 月までに回収した廃食用油全量を用いて BDF を製造し，ゴミ収集車の燃料として用いた場合の CO₂ 排出量を算出した．ここで，原料入手過程では，同量の廃食用油を回収するために，回収時の 1 日当たりの平均走行距離を走行すると仮定したシナリオ（シナリオ A）及び，小売店と精製工場を単純に往復するシナリオ(シナリオ B)について CO₂ 排出量を求めた．

3 結果

各過程における BDF および軽油の CO₂ 排出量を図 1 に示す．この結果，原料入手過程ではシナリオ A が最も大きな排出量となった．BDF 精製過程では CO₂ 排出量はあまり大きくならなかった．燃料消費過程による CO₂ 排出量は，3 つの過程による排出量の大部分を占める結果となった．また，軽油に比べ BDF の方が CO₂ 排出量は大きくなる結果となった．ただし，カーボンオフセットの観点では，BDF における燃料消費過程では CO₂ は排出されないものとして考えることができるので，この点を考慮した CO₂ 排出量を図 3 に示す．この結果，燃料として BDF を使用した場合，シナリオ A で約 72%，シナリオ B で約 84%という，非常に大きな削減効果となった．

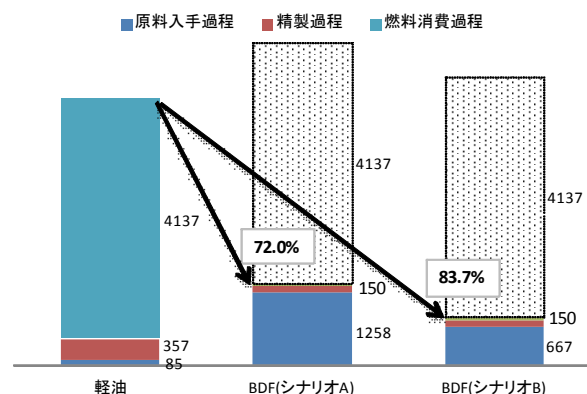
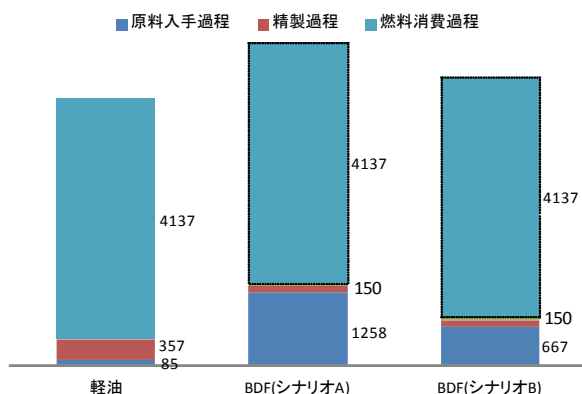


図 1 BDF のライフサイクルにおける CO₂ 排出量 (kgCO₂)

図 2 カーボンオフセットを考慮した CO₂ 排出量 (kgCO₂)

河川や緑地によるヒートアイランド緩和効果の検証

大野隆史

第 28 回全環研東海・近畿・北陸支部研究会（神戸市）2014. 1

平成 25 年度大気環境学会中部支部学術講演会（岐阜市）2014. 1

1 はじめに

「風の道」としての海風の進入や、水辺・緑地等によるヒートアイランド緩和対策の可能性を探るため、市内を南北に走る河川や幹線道路、都市緑地公園等について、海風の進入状況や、冷涼気塊の影響の及ぶ範囲の実態を調査し、有効なヒートアイランド緩和対策についての、若干の知見を得たので報告する。

2 調査概要

①川沿い移動調査－堀川、中川運河；海風が遡上しやすいオープンスペースを有し、川面からの蒸散熱で冷涼さを保つことのできる河川について、ヒートアイランド対策としての有用性を検討した。併せて、広幅員の道路についても、オープンスペースとして「風の道」となり得る可能性を検討した。

②都心部移動調査－東桜小学校周辺、久屋大通公園周辺；公園・校庭・水辺・舗装道路等の、地表面や地形、土地利用の違い等による、主として熱環境の違いを検討した。

③都心部定点調査－名城公園、下茶屋公園、熱田神宮周辺；比較的大規模な都市緑地公園等について、緑地からの冷気の滲み出しの把握、ヒートアイランド緩和効果等を検討した。

3 調査項目

①温湿度－乾球温度（℃）、黒球温度（℃）、WBGT（℃）、相対湿度（%）；黒球温度は輻射熱を測定するもので、黒く塗装した中空球体の中心温度で測定した。WBGT は「湿球-黒球温度」で、熱中症等の熱ストレスを表す指標として用いられる。

②風向風速－風速（m/s）、南北・東西風向（deg）、S・E 成分風速（m/s）；南北風向は風向について東西を軸とした角度で表したもの。S・E 成分風速は風速のうち、S・E 方向のベクトル成分を抽出したもの。

$S \text{ 成分風速 (m/s)} = -V \cdot \cos \theta$ $E \text{ 成分風速 (m/s)} = V \cdot \sin \theta$ （V：風速(m/s)、 θ ：N を 0° とした風向(deg)）

③その他；放射温度計を用いて川面や車道・歩道等の表面温度を測定。併せて、サーモグラフィー画像も撮影。

4 結果及び考察

表1 中川運河上とその西側道路上での温湿度差(2010.08.03)

項目	調査地点	橋の上	運河 西線	その差	名古屋 環状線	その差
WBGT (℃)	①いろは橋	28.5	29.3	0.9	29.8	1.3
	②東海橋	29.1	30.9	1.8	30.3	1.1
	③蛸橋	29.2	30.3	1.1	30.7	1.4
	④野立橋	29.3	30.4	1.1	31.2	1.9
	⑤八熊橋	29.5	31.0	1.5	31.4	1.9
	⑥長良橋	29.4	31.5	2.1	30.9	1.6
	⑦猿子橋	30.5	31.2	0.7	31.3	0.8
	通算	29.4	30.7	1.3	30.8	1.4
乾球温度 (℃)	①いろは橋	29.3	31.2	1.9	31.7	2.4
	②東海橋	30.4	33.4	2.9	32.7	2.3
	③蛸橋	31.8	33.4	1.7	34.0	2.2
	④野立橋	32.3	34.0	1.7	34.9	2.6
	⑤八熊橋	32.7	34.8	2.1	35.2	2.5
	⑥長良橋	32.6	35.2	2.5	34.5	1.9
	⑦猿子橋	33.7	34.6	1.0	34.7	1.1
	通算	31.9	33.9	2.0	34.1	2.1
相対湿度 (%)	①いろは橋	73.1	64.9	-8.2	62.8	-10.2
	②東海橋	66.6	55.8	-10.7	58.5	-8.0
	③蛸橋	60.0	55.1	-4.9	52.7	-7.2
	④野立橋	55.4	50.3	-5.2	48.4	-7.0
	⑤八熊橋	54.5	48.3	-6.2	48.3	-6.3
	⑥長良橋	54.3	48.8	-5.5	49.8	-4.5
	⑦猿子橋	54.4	50.3	-4.1	50.0	-4.4
	通算	59.3	53.0	-6.3	52.6	-6.7
黒球温度 (℃)	①いろは橋	34.3	37.4	3.1	38.9	4.6
	②東海橋	37.0	42.6	5.6	40.3	3.3
	③蛸橋	36.6	40.0	3.4	41.2	4.7
	④野立橋	37.9	41.6	3.7	43.5	5.6
	⑤八熊橋	38.5	43.0	4.6	43.5	5.1
	⑥長良橋	38.1	43.8	5.6	42.6	4.5
	⑦猿子橋	40.1	43.2	3.1	43.8	3.7
	通算	37.6	41.8	4.2	42.1	4.5

備考1:午前中は曇り気味で時々晴。午後から晴れて日射あり。

備考2:ほぼ一貫してS系の比較的低風。

①川沿い移動調査－橋の上は周辺に比べて最大、乾球温度とWBGTで1～2℃程度、黒球温度で4～5℃ほど低く、相対湿度で6～7%高くなった（表1）。河川幅員が大きいほど、また海風強度が大きいほど、温度低下効果も大きい。但し河川の周辺の広範囲に及ぶ範囲まで、その影響が及ぶことは認められなかった。広幅員道路は風の通り道としての働きはあるにせよ、低温域は形成されない。

②都心部移動調査－噴水やせせらぎ等の水辺空間や植栽については、乾球温度で1℃強、WBGTで1℃弱、黒球温度で1～2℃の低減、相対湿度について2～3%の増加となった。

③都心部定点調査－都市緑地公園はその周辺と比べて、概ね乾球温度で2℃程度、WBGTで1～2℃弱、黒球温度で5～8℃ほど低く、相対湿度は5～10%ほど高くなった。小規模な緑地、公園、街路樹帯や水辺環境等にも、比較的大きなヒートアイランド緩和効果が認められた。都市緑地公園からの冷気の滲み出しがあることは明らかであるが、それはごく直近に限定されて、道路等を越えて伝播することはほとんどない。

ヒートアイランド緩和対策としては、都市緑地公園の有機的連結や、緑被率の向上、屋上・壁面緑化、保水性・透水性舗装の進展、親水空間の創出、緑のカーテン、駐車場スペースの緑化等が効果的であろうと考えられる。

2011 年 2 月の広域的な PM_{2.5} 高濃度エピソードの要因推定

山神 真紀子, 佐川 竜也¹, 中戸 靖子², 長田 健太郎³, 米持 真一⁴,
山本 勝彦², 山田 大介⁵, 芝 和代⁶, 山田 克則⁷, 菅田 誠治⁸, 大原 利真⁸

1 出雲保健所, 2 地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所,

3 山口県環境保健センター, 4 埼玉県環境科学国際センター, 5 川崎市環境局環境対策部,

6 愛媛県立衛生環境研究所, 7 福井県衛生環境研究センター, 8 独立行政法人国立環境研究所

第 29 回全国環境研究所交流シンポジウム（つくば市）2014.2

1 はじめに

2011 年 2 月 4 日から 7 日にかけて、九州から関東の広い範囲にわたり、高濃度の PM_{2.5} が観測された。PM_{2.5} の高濃度は 2 月 4 日には西日本を中心に観測され、その後、高濃度地域が拡大し、特に関東を中心に高濃度となった。各地で採取された PM_{2.5} の成分分析データ、後方流跡線解析、衛星データ、化学輸送モデル等を用いて、どのように高濃度が広がったのか検討を行った。

2 結果と考察

日本海側では、2 月 4 日の PM_{2.5} 濃度のピーク時間が、東へ行くほど遅い時間に観測された。また、韓国では 2 月 3 日に高濃度の PM₁₀ が観測され、後方流跡線解析と衛星データにより、中国大陸から気塊が日本の各地に移流されたことが示された。PM_{2.5} の成分は高濃度期間中に 10 地点で測定された。高濃度期間中に宮崎と岡山では PM_{2.5} の成分組成に変化はなかった。一方、それより東側の地点で、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの比率は、PM_{2.5} の高濃度と比例して増加した。越境汚染の影響が大きい場合は NO₃⁻/SO₄²⁻ 比が小さく、国内の都市大気汚染の影響が強い場合には NO₃⁻/SO₄²⁻ 比は大きくなった。以上の結果から、PM_{2.5} の高濃度エピソードは越境汚染によって引き起こされ、その後、都市域では国内の汚染物質が上乘せされたことが示唆された。

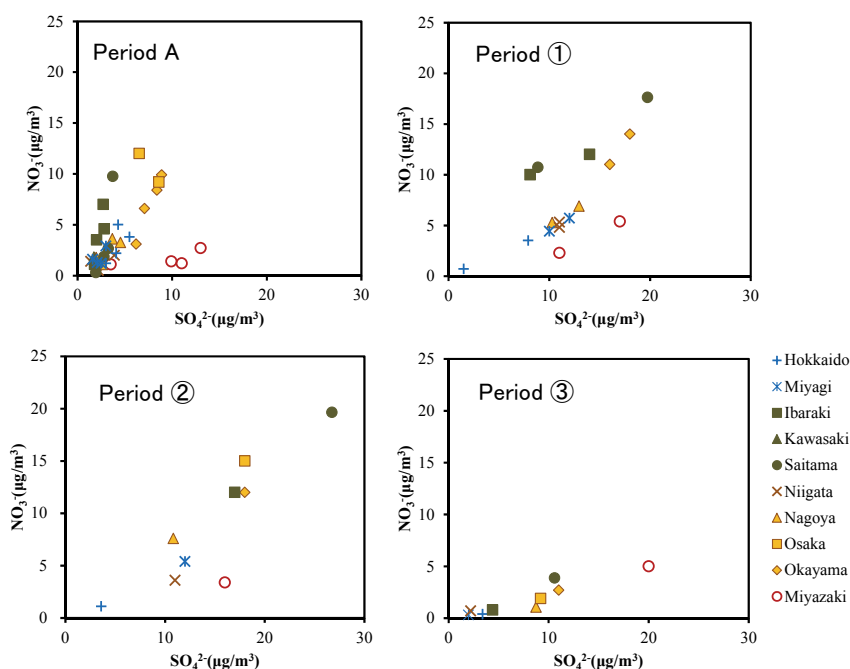


図 PM_{2.5} 中の SO₄²⁻ と NO₃⁻ との関係

(期間 A : 2011 年 2 月 1, 2, 3, 8 日, 期間① : 2 月 4, 5 日, 期間② : 2 月 6 日, 期間③ : 2 月 7 日)

炭素同位体を用いた PM_{2.5} 中炭素の起源解析

池盛文数, 山神真紀子, 早田葵¹, 本庄浩司¹, 肥後隼人², 木下誠³, 中島大介⁴,
兼保直樹⁵, 南雅代⁶, 中村俊夫⁶

¹名古屋大学大学院環境学研究科, ²福岡市博多区保健福祉センター, ³福岡市保健環境研究所, ⁴国立環境研究所, ⁵産業技術総合研究所, ⁶名古屋大学年代測定総合研究センター

第 29 回全国環境研究所交流シンポジウム (つくば市) 2014. 2

1 はじめに

炭素成分は PM_{2.5} の主要構成要素として知られているが, その発生源は多様性に富んでいるため起源を知るとは非常に難しく, 様々なアプローチによる研究が行われている. 近年, 同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められており, その中でも, 炭素の安定同位体 (¹³C) や放射性同位体 (¹⁴C) をマーカーにした研究が報告されている. 我々は炭素同位体 (¹³C, ¹⁴C) を用いたこれまでの研究で, (1) シベリア森林火災による植物起源炭素の輸送について (名古屋), (2) 冬季に東アジア大陸からの化石燃料起源炭素の輸送について (福岡), 示唆する結果を得たので, 本講演で発表する.

2 方法

試料採取に関して, (1)は, FRM2000 (R&P 社製) を用いて, 23.5 時間, 流速 16.7 L/min で名古屋市環境科学調査センター屋上にて石英繊維ろ紙およびテフロンろ紙に採取した. 採取期間は 2003 年 4 月~2004 年 3 月 (n=173) である. (2)は, 福岡市保健環境研究所屋上にて, ハイボリュームエアサンプラーに PM_{2.5} 分粒装置を装着し, 流速 700L/min で石英繊維ろ紙に捕集した. サンプリングは基本一週間毎に行ったが, 一部, 1 日~4 日でサンプリングした. 採取期間は, 2012 年 4 月~2013 年 3 月である. $\delta^{13}\text{C}$ は安定同位体比質量分析計 (Finnigan MAT252) を用いて測定した. ¹⁴C 濃度 (% Modern Carbon, pMC) は, 名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて測定し, ¹⁴C 濃度から BC (Biomass-derived Carbon), FC (Fossil-fuel-derived Carbon) を計算した. 同位体分析測定は, 全炭素 (TC) 中の値である. また(1)については, 月毎に数日分を採取順に合わせ (n=26), 測定試料とした. (2)については, 一週間毎のサンプル毎に行い, 1 日~3 日のサンプルに関しては, 合わせて一週間分として測定試料とした.

3 結果

3.1 シベリア森林火災による植物起源炭素の輸送について (名古屋)

2003 年 4 月~2004 年 3 月に名古屋で採取した PM_{2.5} について, 春期は OC, PM_{2.5} 質量濃度が高濃度となった. 特に 5 月は 2003~2007 年で最も OC が高濃度であった 2). また ¹⁴C 濃度が 5 月と 6 月前半に特異的に高く, BC が高濃度になる結果を得た. 各日の OC, OC/EC を見ると, BC が高い期間中, OC は高濃度で OC/EC は高い傾向があった. また, 後方流跡線解析より, OC/EC が高い日は東シベリアからの気塊が流れ込んでいた. 2003 年にはシベリアにおいて大規模な森林火災が発生したことが知られている. バイオマス燃焼の指標とされる K⁺は, OC/EC や OC と同じような濃度上昇は見られなかった. 森林火災は粒子だけでなく VOC も発生することが知られているため, これらの二次生成粒子が到達し, ¹⁴C 濃度と OC/EC の上昇に寄与した可能性も考えられる.

3.2 冬季における東アジア大陸からの化石燃料起源炭素の輸送について (福岡)

冬季 (2012 年 12 月~2013 年 2 月) において, 越境汚染のマーカーと考えられる硫酸イオン (SO₄²⁻) と FC は良い相関関係であり (r=0.79, p<0.001, n=14), また高濃度であった. また, 夏季よりも冬季において, WSOC と FC でより良い相関が見られたため (夏: r=0.68, p<0.05, n=12, 冬: r=0.92, p<0.001, n=14), 輸送中に生成した二次粒子が冬季 FC 中に含まれる可能性が示唆された. 有機物が輸送中に酸化されている貴重な知見であると考えられるが, WSOC の ¹⁴C 濃度, $\delta^{13}\text{C}$ の測定や, 二次粒子生成の指標となる有機成分の測定などを行って, より詳細な知見を得たい.

2013 年夏の名古屋市における PM_{2.5} 成分分析結果

山神 真紀子, 池盛 文数, 久恒 邦裕, 中島 寛則

都市大気の PM_{2.5} 研究会講演会 (名古屋市) 2014.3

1 はじめに

2013 年の夏は例年と比べて、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) が高濃度となる日が多く観測された。名古屋市では、常時監視測定局で観測している PM_{2.5} の日平均値が、環境基準である 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた高濃度日は 7/11、12、27、28、31、8/9、10、11、14、15 の計 10 日間観測された。これらの高濃度事例における PM_{2.5} 成分分析結果と、高濃度要因の推定を行った。

2 方法

FRM2000 による PM_{2.5} 1 日サンプリング、および SASS による 1 週間サンプリングした成分分析結果を用いた。また、フィルターパック法によるガス状成分分析結果も併せて用いた。

3 結果と考察

3.1 2013 年 7 月上旬

太平洋側を中心に PM_{2.5} が高濃度となった。成分では SO₄²⁻ が最も高濃度となったが、7/10、11 で 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、PM_{2.5} に占める割合も 30% と高くない。WSOC は他の期間の約 3 倍の 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度だったが、9 日にピークがある。数日前から、桜島の大規模な噴火が観測。

3.2 2013 年 7 月下旬

北陸を中心に西日本で PM_{2.5} が高濃度となった。SO₄²⁻ が 7/27 に 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度となり、PM_{2.5} に占める割合は 48% と高かった。衛星データでは西日本を中心に AOD が高い。後方流跡線解析では、中国大陸から気塊が流入しており、越境汚染の影響があったことが推定される。

3.3 2013 年 8 月中旬

近畿、東海、関東の広範囲で PM_{2.5} が高濃度となった。8/9-11 を含む 1 週間平均で SO₄²⁻ 濃度が 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い。8/11 は 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、PM_{2.5} に占める割合は 45% と高かった。SO₄²⁻ の粒子化率は 0.88 と高く、HNO₃ 濃度、Ox 濃度も高く、二次生成と越境汚染の影響を受けていたことが推定される。

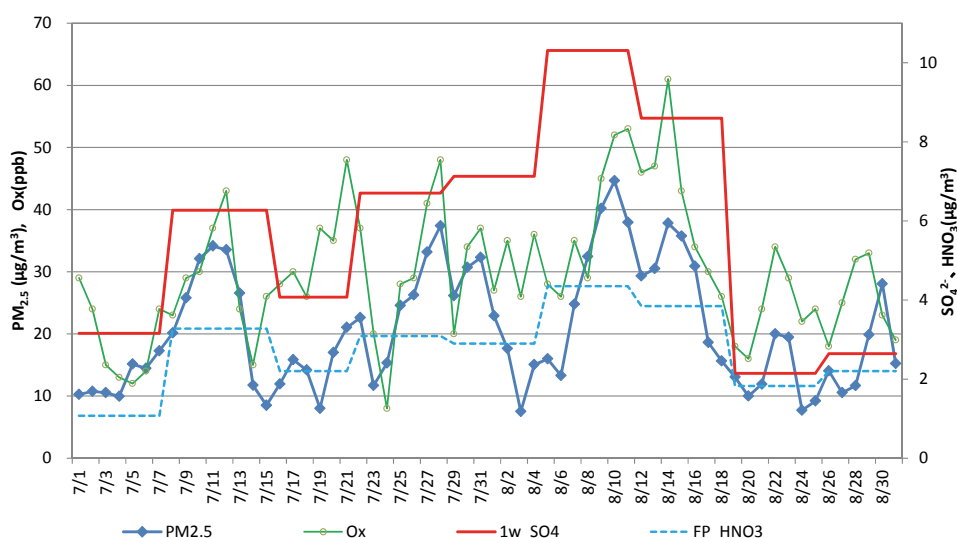


図 PM_{2.5} 質量濃度、Ox 濃度、HNO₃ 濃度、PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 濃度の変動

生鮮食品の GHG 排出量における年度別特性解析

中島寛則

第9回日本LCA学会研究発表会（東京都）2014.3

1 はじめに

野菜や果物といった青果物をはじめとした生鮮食品のライフサイクルに伴う温室効果ガスの排出を減少させるため、地産地消、旬産旬消といった買物行動が推奨されており、実際の GHG(Greenhouse Gas)排出量の算出も行われているが、生産、輸送等各段階で原単位の細かな算出が困難であり、精度を高める必要性が指摘されている。

本研究では、平成 20 年から平成 24 年までの 5 年間について、名古屋市中央卸売市場の入荷量から、生産・輸送段階における毎年の GHG 排出量を算出し、各年度の GHG 排出量について、品目ごとに年度別傾向について解析を行ったので、その結果について報告する。

2 方法

生鮮食品 37 品目(野菜 14 品目, 果物 10 品目, 水産物 11 品目, 肉類 2 品目)について, 名古屋中央卸売市場年報^りより, 平成 20~24 年の月別および年間入荷量のデータを手に入り, 生産段階および輸送段階の GHG 排出原単位を乗じることで年間 GHG 排出量を算出し, 品目ごとに年度毎の傾向を解析した。

3 結果

3.1 青果物の年度特性解析

野菜及び果物の年度別 GHG 排出量について、図 1 に示す。この結果、施設での加温栽培を行っている品目で、GHG 排出量が大きくなる傾向があった。露地栽培のものでは、遠方から輸送される割合の高い品目や、キャベツのように入荷量の多い品目で大きくなる傾向があった。経年的には、キャベツ及びレタスを除くすべての品目で減少傾向が認められ、ほうれん草やりんご等 8 品目は、平成 20 年と比べ、年度によっては 20%以上の大幅な減少が認められた。これは特に果物では、多くの品目で低下しており、生産量の減少が大きく影響していると考えられる。

3.2 水産物および肉類の年度特性解析

次に、水産物及び肉類の年度別 GHG 排出量について、図 2 に示す。この結果、水産物では入荷量も多く、遠洋漁業で生産されるため GHG 排出原単位も大きいマグロ類で排出量が大きくなった。

肉類では生産時の GHG 排出原単位の大きい牛肉で、排出量が大きくなる傾向があった。

経年的には、水産物では、いわし類、たら類、さば類では増加傾向が、さけ・ます類、あじ類、さんまでは減少傾向が認められた。これは、漁獲量の多寡が影響していると考えられる。この結果は農林水産量の統計による全国の漁獲量調査結果²⁾と同様の傾向であった。肉類では経年的に大きな変動は認められなかった。

4 参考文献

- 1) 名古屋市市民經濟局生活流通部消費流通課：“名古屋市中央卸売市場 市場年報”，(2009-2013)
- 2) 農林水產省：平成 24 年漁業・養殖業生產統計， <http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001116218>

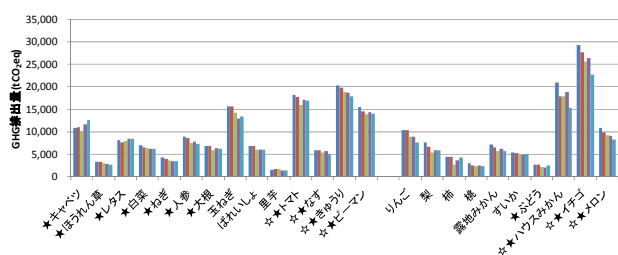


図 1 青果物の年度別 GHG 排出量

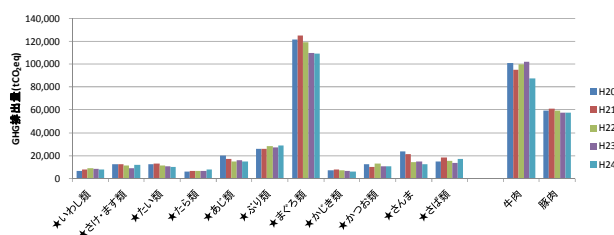


図 2 水産物及び肉類の GHG 排出量

都市および山岳地域における炭素エアロゾル中の ^{14}C 濃度

池盛 文数, 宮原 裕一¹⁾, 中島 大介²⁾, 中村 俊夫³⁾

¹⁾ 信州大学山岳科学総合研究所, ²⁾ 国立環境研究所, ³⁾ 名古屋大学年代測定総合研究センター

第 16 回 AMS シンポジウム (柏市) 2014. 3

1 はじめに

大気エアロゾルは、ヒトに対する健康影響、また気候変動に関わる因子の一つと考えられており、その環境動態が注目されている。近年、炭素同位体 ^{14}C 、 ^{13}C をマーカーとして用いたエアロゾル中炭素の研究が行われている。今回、都市として名古屋、また山岳地域として盆地に位置する諏訪、バックグラウンドとして上高地や霧ヶ峰において採取した大気粉塵 (Total Suspended Particle : TSP)、PM_{2.5} について、 ^{14}C 濃度を測定し、比較することにより、各地域の特性を調べた。

2 方法

TSP、PM_{2.5} 中の放射性炭素 ^{14}C 濃度測定は、タンデム加速質量分析計 (High Voltage Engineering Europe 社製 Model 4130-AMS) を用いて全炭素 (TC) の ^{14}C 濃度 (% Modern Carbon, pMC) を測定した。TSP 試料については、名古屋と諏訪もしくは上高地で同時期にサンプリングしているものを選んで行った (名古屋 16 試料、諏訪 15 試料、上高地 9 試料)。PM_{2.5} 試料については、上高地、霧ヶ峰のサンプルと、これらと同時期にサンプリングしている名古屋と諏訪の試料を選んで行った (名古屋 14 試料、諏訪 14 試料、上高地 3 試料、霧ヶ峰 6 試料)。

3 結果

TSP について、各地点の ^{14}C 濃度は名古屋 < 諏訪 < 上高地の順となった。名古屋は日本有数の大都市であり、市内、また近傍に工場などの大規模発生源を持ち交通量も多い。そのため、化石燃料起源粒子の排出が山岳地帯よりも多いことが容易に想像でき、 ^{14}C 濃度の差に大きく影響していると考えられる。盆地と山岳地帯を比較すると、上高地は自家用車の入山規制があり、また近くに工場なども存在しないため、より高い ^{14}C 濃度になったと考えられる。地点別の ^{14}C 濃度の変動は、名古屋は夏 (7, 8 月) に比較的低く秋や春に比較的高い ^{14}C 濃度を取ることがわかった。また変動は三地点の中で一番小さかった。諏訪は春に ^{14}C 濃度が高く、徐々に減少傾向にあることがわかった。上高地は冬に ^{14}C 濃度が大きく減少することがわかった。また変動は三地点で一番大きかった。

PM_{2.5} について、各地点の ^{14}C 濃度は名古屋 < 諏訪 < 上高地、霧ヶ峰の順となった。TSP の ^{14}C 濃度の大きさの順位は変わらないが、上高地の ^{14}C 濃度が若干低くなった。しかし、サンプル数が少なく、TSP と比較するためには、同時期のデータを同等程度測定しなければならないだろう。TSP では、特に春季において花粉の影響を受け ^{14}C 濃度が上昇したが、PM_{2.5} において、諏訪、上高地、霧ヶ峰は夏季に ^{14}C 濃度が高くなった。名古屋は秋に特に高い値を示した。地点別の ^{14}C 濃度の変動をみると、名古屋は 10 月に高い値を示した。諏訪では夏から初秋にかけて高い ^{14}C 濃度であることがわかった。特に 7 月は高い ^{14}C 濃度を示した。上高地、霧ヶ峰については、3 月から 7 月にかけて ^{14}C 濃度が上昇していく傾向が見られた。

名古屋市の自然由来重金属土壤汚染問題への取り組みとその実態

山守英朋

愛知土壤・地下水汚染対策研究会（名古屋市）2014. 3

1 はじめに

名古屋市は、平成 23 年度より自然的原因による土壤・地下水汚染に関する調査研究を行っている。この調査研究を行う目的および経緯について紹介するとともに、土壤柱状試料を用いた地層別土壤汚染の実態調査結果について報告する。

2 調査方法

建物建設の際、土質調査のため採取された土壤柱状試料を用い、自然由来の土壤・地下水汚染を引き起こす 8 元素（カドミウム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、ふっ素、ほう素、六価クロム）について、土壤含有量を定量した。なお、試料数は、7 地点で、深さ方向に地層の変わり目ごとに採取し、延べ 110 試料を定量した。

クロム、鉛、ヒ素、セレン、カドミウムの分析は、土壤試料を圧力容器法にて前処理後、ICP-MS 法により定量した。また、試料をアルカリ溶融後、ふっ素の分析は、イオン電極法にて、ほう素の分析は ICP 発光分析法にて定量した。水銀の分析は、過マンガン酸カリウム分解法にて前処理後、還元気化原子吸光法にて定量した。

3 結果及び考察

3.1 各元素の地層ごとの含有量(平均値)

各元素ごとに、地質と土壤含有量の関係を解析した。地質を表層土、砂礫、砂、細砂、シルト質、粘土質に分類し、地質ごとに土壤含有量の平均値および標準誤差を求めた。いずれの元素も表層土が最も高濃度となり、粒子サイズが細くなるにつれて、含有量が増大した。また、表層土は、他の層に比べ標準誤差も大きく、極端な高濃度地点があることで、平均値が高濃度となっていることが分かった。

3.2 既存文献値との濃度比較

得られた 110 の測定結果と既存文献の地殻中の含有量との比較を行った。ふっ素で 1 試料、クロムで 15 試料、鉛で 101 試料、ほう素で 0 試料、ヒ素で 94 試料、セレンで 72 試料、カドミウムで 44 試料、水銀で 11 試料、既存文献値より高濃度を示した。また、鉛、ヒ素、セレンでの超過率が高かった。

3.3 深さ方向の特徴

深さと土壤含有量との関係を解析した。ふっ素、ほう素では、深さと土壤含有量との関係は認められず、深さに依らず一様な分布であった。一方、それらを除く 6 元素では、深くなるにつれて、徐々に低濃度となった。また、全ての元素で、深度が同じにもかかわらず、高濃度試料もあれば、低濃度試料もあり、ばらついていた。これは、高濃度試料は、シルト質または粘土質土壤であるのに対し、低濃度試料は、砂礫であるためであった。

3.4 各元素の地理的分布

ヒ素およびほう素は、市の南西部の地点で、15～30m の深さに山状のピークが認められた。ふっ素は、市の南西部において、深さによらず、一様な分布で高濃度となった。他の元素では、特徴的な分布は認められなかった。

濃尾平野の地下水における重金属分布特性

山守 英朋, 朝日 教智, 平生 進吾, 長谷川 絵理
坂井 田稔*, 水野 勝*(*愛知県環境調査センター)

第 48 回日本水環境学会年会 (仙台市) 2014. 3

1 はじめに

平成元年度より水質汚濁防止法に基づく地下水の水質測定を, 都道府県の測定計画に基づき行っており, 日本各地で VOC や重金属類の環境基準超過事例が多数報告されている. 重金属による地下水汚染は, 人為的な汚染形態もあるが, 地層等による自然起因の汚染もあり, 広範囲にわたる地下水汚染も少なくない. したがって, 行政区域を越えた汚染も珍しくはなく, 境界外での汚染動向も非常に気になる点である. 本研究では, 愛知県, 岐阜県, 三重県にまたがる濃尾平野全体での地下水汚染を捉えるべく, 既存水質測定データを共有し, GIS ソフト上で, 汚染の平面的な広がりを解析した. その結果, ヒ素, ふっ素, 水銀で, 行政区域をまたいだ広範囲な地下水汚染が認められた.

2 調査・解析方法

2.1 調査・解析データ 名古屋市データは, 平成元年度~24 年度に, 愛知県データは, 平成 5 年度~24 年度に実施した地下水常時監視および汚染井戸周辺調査等で得られた 537 件および 3928 件の測定結果を用いた. また, これとは別に, 近隣の岐阜県, 三重県および愛知県(県下の政令市測定分)がそれぞれ Web 上で公表していた地下水常時監視測定結果や汚染井戸周辺測定結果を収集し利用した. 各データの概要は以下の通りであった. 岐阜県データは, 平成 15 年~23 年の測定結果で 877 件, 三重県は, 平成 13 年~24 年の 62 件, 愛知県下の政令市測定データは, 平成 11 年~24 年の測定結果で, 一宮市 19 件, 春日井市 30 件, 豊田市 278 件, 岡崎市 105 件, 豊橋市 85 件であった. 以上, 解析には, 総計 5946 件の測定データを用いた. なお, 解析に当たって, 町丁名までを位置情報としたため, 重複データがある場合, 最も高濃度の測定結果を用いた.

2.2 調査解析対象物質 地下水常時監視の 28 対象物質のうち, 自然由来の汚染が考えられる重金属 8 物質(ヒ素, ふっ素, 水銀, ほう素, 鉛, カドミウム, セレン, 六価クロム)について解析を行った.

2.3 解析方法 GIS フリーソフトウェア MANDARVer9.38¹⁾を用い解析を行った. なお, 平面分布の解析において, 井戸の深さは無視して, 対象物質の濃度と井戸の緯度経度情報から, MANDARA アルゴリズムにより等値曲線を描いた. なお, 今回の解析においては, おおむね, 地図領域が縦横 60 等分されたメッシュを作成し, 等値曲線を描いた.

3 解析結果および考察

3.1 ヒ素 岐阜県西濃地域から愛知県尾張西部地方および三重県北勢地区にかけて環境基準超過の広範囲なヒ素汚染地下水が認められた. これらの高濃度を示した井戸のストレーナー位置は, 40~60m の範囲のものが多く, 濃尾平野の地層上, 第一礫層の深さに該当しており, その上部に南陽層, 下部に熱田層といわれる海成粘土層を伴うことも分かっている. これらが, 地下水中のヒ素に影響していると考えられる.

3.2 ふっ素 岐阜県東濃地域から愛知県尾張東部地方にかけて環境基準超過の汚染地下水が認められた. また, 愛知県尾張西部地方で, 環境基準値付近のやや高濃度地下水汚染が認められた. 土岐市, 瑞浪市周辺で, 花崗岩に含まれる蛍石が原因と考えられる報告²⁾がされていることから, この広範囲なふっ素による地下水汚染は, おそらく, 蛍石によるものと推定される.

3.3 水銀 岐阜県東濃地域から愛知県尾張東部地域を経て, 名古屋市南東部にかけて, 環境基準値超過の広範囲の地下水汚染が認められた. 高濃度を示した井戸のストレーナー位置は, 瀬戸市周辺で 20m 程度, 名古屋市緑区で, 40~50m であった. 東海層群にある亜炭層に, 水銀が通常より多く含まれているといわれており, ストレーナー位置は, ほぼ合致しており, これらが原因ではないかと推定される.

3.4 その他 ほう素, 鉛, カドミウム, セレン, 六価クロムでは, 一部の地点で検出されたが, 広範囲環境基準超過の汚染は観察されなかった.

参考文献

- 1) 谷謙二(2008)KTGIS.net, <http://ktgis.net/mandara/> 2) 邇榮ら(2004), サイクル機構技報, **23**, 41-49

名古屋市内水環境における有機フッ素化合物の汚染実態について

長谷川 瞳, 鈴木 茂*

(*中部大学大学院応用生物学研究科)

水環境学会 (仙台市) 2014.3

1 はじめに

有機フッ素化合物は、現在、様々な分野で幅広く利用されている。代表的な有機フッ素化合物として、パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、パーフルオロオクタン酸(PFOA)がある。PFOS に関しては、2009 年、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に追加されることが決定された。その後、2010 年の化審法改正で第一種特定化学物質に指定され、現在は、製造と輸入が許可制となっている。

このようなことを背景に、PFOS を含む有機フッ素化合物類は、環境動態把握が求められている。有機フッ素化合物類に関する調査・研究はこれまでに多くの報告例があり、日本・世界の各地域においてその汚染状況が報告されている。しかし、名古屋における環境調査例はなく、有機フッ素化合物類の環境濃度レベルをはじめ、汚染状況はわかっていない。そこで、本研究は、PFOS を含む有機フッ素化合物類 17 物質について、環境中の存在量を高感度で分析する方法を検討し、その方法を用いて名古屋市内の水環境における動態を把握することを目的とした。

2 実験方法

調査は 2011 年 11 月、2012 年 3, 7 月に、名古屋市内河川 30 地点において採水を行った。採水はステンレス製のバケツを用いて行い、試料は 200 mL のガラス製の容器へ入れた。分析には容器内の試料全量を用いた。前処理方法は、固相カラム OASIS-WAX を使用して固相抽出を行った。抽出後は、ギ酸、超純水、80%メタノールで洗浄後、0.5%アンモニア含有メタノールにて溶出した。測定は LC/MS を用いて行った。

3 結果および考察

すべての試料から検出下限値以上の濃度で有機フッ素化合物が検出された。代表的な有機フッ素化合物である PFOS については、河川水試料中の濃度範囲が 4.5~150 ng/L で中央値 23 ng/L であった。既報によると、日本全国河川 79 地点の PFOS の平均値が 15 ng/L なので、今回調査した名古屋市内河川の結果は、全国の平均レベルであったと言える。PFOA については、濃度範囲が 3.1~250 ng/L で中央値 11 ng/L であった。PFOS, PFBA, PFOA, PFNA はすべての地点で検出された一方、PFDS および炭素鎖が 11 以上のカルボン酸については、すべての地点において検出下限値未満であった。

2011 年 11 月、2012 年 3 月 7 月に採取したほとんどの試料において、濃度の季節変動は少なく、有機フッ素化合物は、年間を通して同一レベルで水環境中に存在していることが考えられる。

4 まとめ

名古屋市内河川 30 地点を分析したところ、すべての地点から PFOS, PFOA, PFHxS が検出され、PFOS, PFOA は、ところどころに高濃度地点が存在していた。地域的には、日本国内の他の地域と比較しても、同等の濃度レベルであった。

有機フッ素化合物の組成比は河川ごとに異なり、発生源からの影響を受けている可能性が示唆された。全体的には PFOS, PFOA の割合が他の有機フッ素化合物よりも高い傾向があり、名古屋地域においては、他地域に見られるような、低炭素の有機フッ素化合物への代替はあまり進んでいないと考えられた。しかし、今後、環境中で PFCs の検出パターンが変化する可能性が予想されるため、代替物質と考えられる化合物についても引き続き調査をしていくことが非常に重要であると考えられる。

固相抽出-吸光光度法を用いた環境水中の非イオン界面活性剤の測定

岡村祐里子，榊原靖

全国環境研協議会日本水環境学会年会併設研究集会（仙台市）2014.3

1 はじめに

市内の河川等にて発泡による苦情が発生し原因究明を依頼された場合，第一に洗剤を疑い界面活性剤について分析を行っている．苦情対応には迅速性が要求されるため一刻も早く GC/MS をはじめとする機器分析による原因物質の特定に至ることが理想だが，これらの機器分析は前処理に時間を要することから，本市では初動調査として界面活性剤について比色分析を実施し，その後必要に応じて機器分析を実施する体制をとっている．平成 25 年度に発生した発泡苦情の対応後，界面活性剤によるものと思われる死魚が発生した．比色分析による簡易水質判定は死魚の原因究明に対する初動調査としても有効であると考えられたので，事例について紹介する．

2 対応事例

2.1 発泡による苦情

市民より河川の発泡苦情が寄せられ，原因究明のために pH, COD, 陰イオン界面活性剤，非イオン界面活性剤の 4 項目の分析を実施した．陰イオン界面活性剤については JIS K0102 に規定されるメチレンブルー吸光光度法(MBAS), 非イオン界面活性剤については上水試験法に規定される固相抽出-吸光光度法に準拠して分析した(図 1)．分析の結果，MBAS および非イオン界面活性剤が検出され，界面活性剤による発泡であると示唆された．

2.2 死魚の発生

発泡苦情の事後調査中に，事故現場付近で死魚が確認された．死因究明のために搬入された魚体(コイ及びフナ)にはいずれも外傷はなく，鰓の顕微鏡観察の結果，死因は何らかの化学物質に暴露されたためであると考えられた(図 2)．死魚発生現場にて新たに採取された水試料から MBAS 0.33mg/L が検出されたことから，鰓の症状は界面活性剤によるものと判断した．

3 まとめ

市民から寄せられた発泡苦情に対し，初動調査として界面活性剤の比色分析を行うことで，特に非イオン界面活性剤については上水試験法に規定される固相抽出-吸光光度法を適応することで，迅速に対応することができた．発泡苦情の初動調査として実施している界面活性剤の比色分析はいずれも簡便かつ短時間で結果を得ることができるので，化学物質が原因で発生した死魚事件に対する初動調査としても有効であると考えられた．

参考文献

日本工業標準調査会:工場排水試験法 JISK0102:2008, 日本規格協会
厚生労働省:水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法,厚生労働省告示第 261 号(2003)

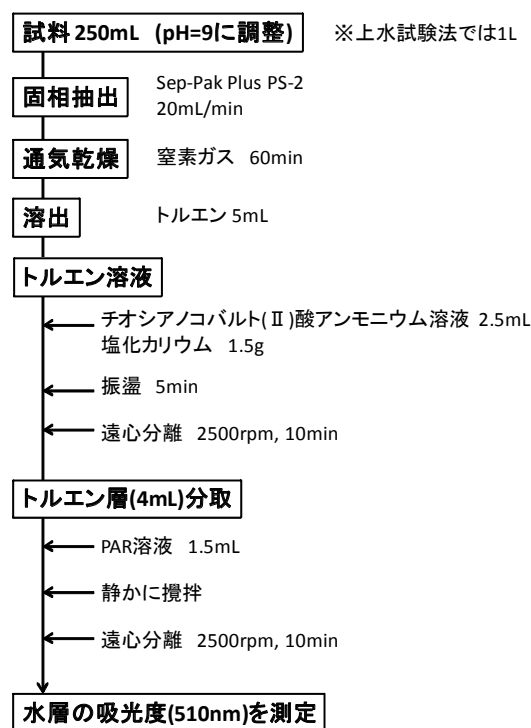


図 1 固相抽出-吸光光度法

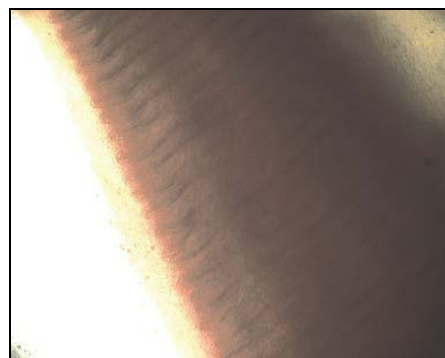


図 2 搬入されたフナの二次鰓弁