

2 学会等発表

中川運河の水質とその変化

西 史江, 榊原 靖, 安藤 良, 若山 秀夫*, 富永 紀子* * : 名古屋市緑政土木局

第 57 回名古屋市公衆衛生研究発表会 (名古屋市) 2011.5
平成 23 年度 愛知県公衆衛生研究会 (知多郡東浦町) 2012.1

1. はじめに

中川運河は流れがほとんどないため、その水質はなかなか改善されていない状況である。特に夏場を中心に溶存酸素 (DO) の低下により魚が大量死することがあり、付近の住民に不快感を与えている。

当研究所では中川運河の水質改善のための基礎データを得るため緑政土木局と協力し、中川運河の水質調査とその結果の解析を行った。

2. 方法

2006 年の 5 月から 2007 年 3 月まで (ほぼ月 1 回) と、2010 年の 5 月から 2 月まで (5 回)、多項目水質分析計を用いて、水面を基準として水深 0.5 m ごとに水温、塩分濃度、溶存酸素などの測定を行い、パソコンソフトを用いてコンタ図を作成した。

3. 結果

地点によって多少の違いはあったものの、貧酸素水 (DO が少ない水) がおおむね晩春～秋の下層で観察された (図 2)。この結果は、死魚が夏季を中心に発生している現状と非常によく合致している。夏季の水温分布を見ると、他の時期に比較して、下層と比べ上層の水温が高くなっている様子が観察された。また、時期を同じくして、表層の塩分濃度が下層と比較して低くなる傾向が見られた。この結果は、塩分濃度分布に加え、この時期の上層面の水温上昇によって、上層・下層間に比重の差が出来、水の循環が行われにくくなっていることを強く示唆するものであり、このことが貧酸素水形成の一因になっていると考えられる。

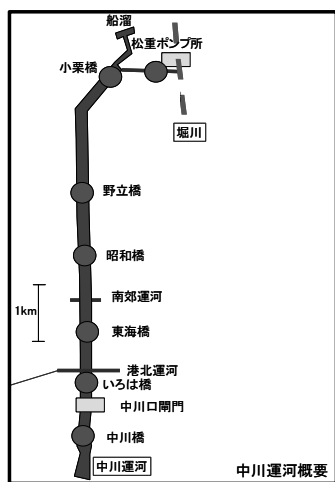


図 1. 水質調査地点図

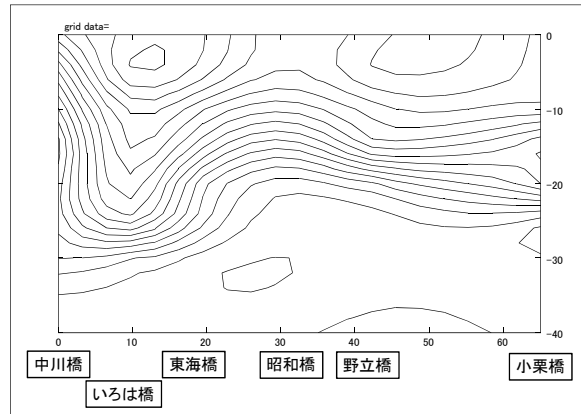


図 2. 夏の中川運河底層の溶存酸素濃度低下の様子 (2010 年 8 月)

4. 考察とまとめ

中川運河での魚大量死はほとんどが DO 低下によるものと推測される。今回の結果から、中川運河では夏季を中心として、上層・下層間に水温と塩分濃度の分布が出来ることがわかった。その結果、上層・下層間に比重の差が出来、上下の水循環が行われにくくなっているものと推察される。上下の水循環が行われなければ、下層の水は空気に触れにくくなり、水中や底質に生息する微生物の働きなどによって酸素濃度が低下していくと思われる。このことが、貧酸素水形成の一因となっている可能性がある。

今回の結果から、平常時の中川運河における貧酸素水の形成パターン (季節変動) について大まかな知見を得ることができた。しかし、魚の大量死は降雨をきっかけに発生することが多く、今回、水質を測定したような晴天時におこることはまれである。今後、今回の結果をベースとして、降雨時の一時的な水質変化を計測し、中川運河での魚の大量死につながる DO 低下のメカニズムを解明していきたいと考えている。

LC/MS による化学物質分析法の基礎研究 (48)

田原るり子¹, 清水明², 長谷川瞳³, 長谷川敦子⁴, 鈴木茂⁵, 八木正博⁶, 山路章⁶, 上堀美知子⁷, 内藤宏孝⁸, 鶴川正寛⁹, 浦山豊弘¹⁰, 前田大輔¹⁰, 劔持 堅志¹⁰, 中村智巳¹¹, 飛石和大¹², 塚谷裕子¹², 宝輪勲¹³, 小西千絵¹³ (¹道総研環研セ, ²千葉県環研セ, ³名古屋市環科研, ⁴神奈川県環科セ, ⁵中部大学, ⁶神戸市環保研, ⁷大阪府環農総研, ⁸愛知県環調セ, ⁹兵庫県環研セ, ¹⁰岡山県環保セ, ¹¹帝人エコ・サイエンス, ¹²福岡県保環研, ¹³ムラタ計測器サービス)

第 20 回環境化学討論会 (熊本) 2011.7

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. 本報は主に環境省委託化学物質分析法開発調査(LC/MS)における検討で得られた知見を取りまとめたものである. このうち, 名古屋市環境科学研究所では, 水質試料中へキサブロモシクロドデカン(HBCD)の分析について検討を行った. HBCD は臭素系難燃剤の一種で, 様々な製品の防燃・難燃加工に使用されている. この物質は, 臭素の結合方向によって 10 種類の異性体が存在するが, 今回は, このうち標準溶液が入手可能な 5 異性体について同時分析する方法を検討した.

2. 結果

① LC/MS 条件: LC カラムは Ascentis express C18 (2.1 mm×100 mm×2.7 μm) supelco を使用し, アセトニトリル・メタノール・水の 3 液グラジエント分析をすることにより, 5 異性体の分離が可能となった. MS 条件は以下の通り. コーン電圧: 30 V, コリジョン電圧: 15 eV, キャピラリー電圧: 1.20 kV, コーンガス流量: 50 L/hr, デソルベーションガス流量: N₂ (700 L/hr), ソース温度: 110 °C, デソルベーション温度: 350 °C, イオン化法: ESI (-) SRM モニターイオン: 641 > 79 (確認イオン 677 > 79) モニターイオン (内標準): 653 > 79.

② 試料の前処理: 固相ディスクを用いて水試料 200 mL を抽出し, 脱水後, アセトン 4 mL およびジクロロメタン 4 mL で溶出する. 窒素吹き付けで乾固直前まで濃縮し, 80%アセトニトリル水溶液で 1 mL とし, 試験液とする. 試験液 10 μL を LC/MS/MS に注入し, ESI-Negative で測定する.

③ 前処理時の注意点: HBCD は log P_{ow} が大きいので, ガラス器具の壁面等に吸着し易いと考えられるため, 前処理時に使用するビーカーはメタノールを用いて洗浄し, 試料と併せて通液する. また, 同様の理由から, 前処理時に使用する固相は, カートリッジタイプのものより, ディスクタイプのものを使用した方が回収率の良好な結果が得られる.

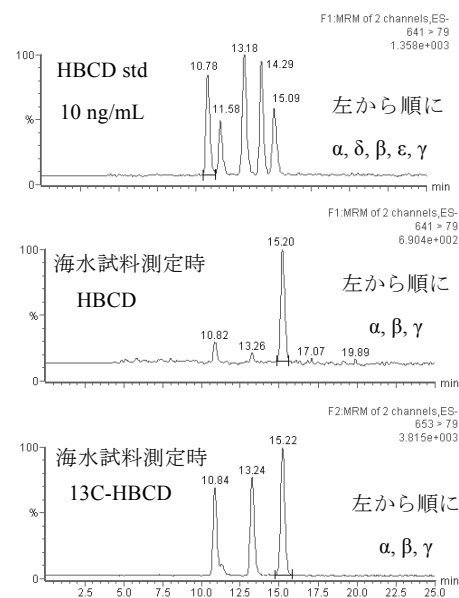


Fig. Chromatogram of HBCD

PM_{2.5} 中炭素成分の分析と名古屋市の取組み

山神真紀子, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕

第 52 回 大気環境学会年会 (長崎市) 2011.9

1. はじめに

名古屋市では、2003 年度から大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアル(環境庁, 2000)に従い、米国の標準測定法(FRM)によるフィルター採取によって重量濃度測定および成分濃度測定を、一般環境の市内 1 地点(名古屋市南区)で継続的に行ってきた。この調査で明らかになった元素状炭素の経年的な変化や、有機炭素のブランクの検討、二次生成有機炭素の推計について報告する。

2. 方法

PM_{2.5}の採取は FRM2000 を 2 台用いて、23.5 時間のサンプリングにより石英繊維ろ紙および PTFE ろ紙に行った。炭素成分の分析は、熱分離光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer を用いて IMPROVE プロトコルにより行った。

3. 元素状炭素濃度の推移

PM_{2.5}の年平均値はこの 5 年間でゆるやかな低下傾向を示し、2003 年度では 25.9(±13.3) μg/m³ (n=203) であったが、2007 年度では 21.9(±13.0) μg/m³ (n=200) と 4.0 μg/m³ 濃度が低下した。一方、元素状炭素 (EC) の経年変化 (Fig.1) は明らかな低下傾向を示し、2003 年度では 5.0(±2.6) μg/m³ (n=171) であったが、2007 年度では 2.4(±1.5) μg/m³ (n=189) となり、5 年間で EC 濃度は半減した。PM_{2.5}濃度の 5 年間の低下分 4.0 μg/m³ のうち約 60% が EC の低下によるものであった。

愛知県内の大型車交通量は近年減少傾向にあり、2003 年度と比較して 2007 年度は約 80%の交通量となっていた。2003 年度と 2007 年度の排出係数を推計した。その結果、2007 年度における大型車の速度別排出係数は、2003 年度の 57% (車速 15-25 km/h) ~65% (車速 35-45 km/h) となった。自動車からの PM 排出量は、地域内道路の交通量に排出係数を乗じた値になると推定されるので、2007 年度における大型車からの排出量は、2003 年度における排出量の 46%~52%と推計された。この推計値は EC 濃度の 2003 年度から 2007 年度における低下分である 50%とほぼ一致した。以上のことから、観測された EC 濃度の低下は、近年の大型車交通量の低下、段階的に実施されてきた自動車排出ガス規制 (例えばディーゼル車の新短期規制や新長期規制等) により 1 台あたりの PM 排出量が低下したこと、および自動車 NOx・PM 法の対象地域となったことによる車種規制の影響によるものと推定される。

4. 有機炭素分析におけるガス状有機炭素の影響

有機炭素 (OC) 成分の分析では、サンプリング中に石英繊維フィルターに吸着するガス状の有機炭素が、OC 濃度の 30~60%を占めること等が報告されており、アクティブブランクの存在は無視できない。そこで、2007 年 11 月から 2009 年 3 月まで、PTFE フィルターの下に石英ろ紙をセットし、この値をアクティブブランクとして、石英ろ紙で捕集した OC の値と比較した。

アクティブブランクの月平均値は 0.7~1.7 μg/m³, 平均 1.3 μg/m³ (n=255) であった。OC 濃度が高いとアクティブブランクも高くなる傾向があったが、OC 濃度に対する割合は一定ではなかった。OC 濃度に占める割合は月平均値で 24~44%, 平均 35%であった。アクティブブランクを引かない OC 濃度は平均 4.1(±2.2) μg/m³, 引いた後の OC 濃度は平均 2.8(±2.0) μg/m³となった。

5. EC トレーサー法による二次生成有機炭素の推計

OC には一次排出される OC (POC) と二次生成 OC (SOC) があり、これらを推定する方法として EC トレーサー法がある。2007 年 11 月から 2009 年 3 月までに測定した炭素成分分析結果を用いて、POC, SOC の推計を行った。その結果、どの季節も SOC の濃度は低く、夏季では 0.4 μg/m³ (OC に占める割合 21%), 冬季では 0.3 μg/m³ (同 5%) となり、平均では 0.3 μg/m³ (同 12%) と推計された。

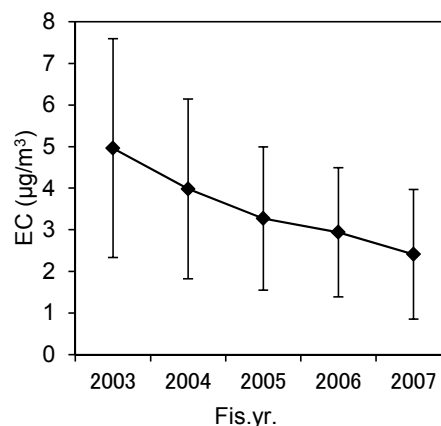


Fig. 1 名古屋市における EC 濃度の経年変化

後方流跡線解析と PMF 法を用いた PM_{2.5} の発生源解析

山神真紀子, 池盛文数, 久恒邦裕

第 52 回 大気環境学会年会 (長崎市) 2011.9

1. はじめに

粒子状物質の発生源寄与率を推定する方法に Positive Matrix Factorization (以下, PMF 法) があり, 近年よく使用されている. また, 後方流跡線解析を用いて発生源地域を推定する方法に Potential Source Contribution Function (PSCF 法) がある. 名古屋市内の一般環境 1 地点 (名古屋市南区) で測定した PM_{2.5} の成分分析結果を用いて, PMF 法により発生源を推定し, PSCF 法により発生源の位置を推定した.

2. 方法

PM_{2.5} の測定は FRM2000 を 2 台用いて, 23.5 時間のサンプリングにより石英繊維ろ紙および PTFE ろ紙に 2007 年 11 月~2009 年 3 月まで行った. 炭素成分は, 石英繊維ろ紙を熱分離光学補正法のカーボンアナライザーにより IMPROVE プロトコルによって分析した. イオン成分は, PTFE ろ紙を超純水に含浸後超音波抽出し, イオンクロマトグラフィーにより分析した. 水溶性有機炭素 (WSOC) は, TOC 計により分析した. PMF 法による解析は EPA-PMF3.0 を用いた. また, HYSPLIT モデルにより, 5 日間の後方流跡線解析を行った. PSCF 値は (1) 式から求めた. ここで, n_{ij} は緯度 $1^\circ \times$ 経度 1° のセルの位置 (i, j) を気塊が通り抜けた回数を示し, m_{ij} はそのセルを発生源寄与率の高い場合に通り抜けた回数を示す. m_{ij} は発生源寄与率が 75% 値以上の場合とした. なお, n_{ij} が一定の数より少ない場合は PSCF 値の不確実性が大きくなるため, PSCF 値に係数をかけた.

$$PSCF_{ij} = m_{ij} / n_{ij} \quad \text{--- (1)}$$

3. 結果と考察

測定期間中の PM_{2.5} 濃度は $22.2 \pm 11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=255) であった. PM_{2.5} 中の主な成分は, SO₄²⁻濃度は $4.6 \pm 3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (同), NO₃⁻濃度は $1.4 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NH₄⁺濃度は $2.4 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC 濃度は $2.2 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, OC 濃度は $2.8 \pm 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, WSOC 濃度は $2.0 \pm 0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった. PMF 法による解析の結果, PM_{2.5} の発生源は 7 つに分けられた. 推定した発生源とその平均寄与率は, 二次生成硫酸塩 (35%), ディーゼル車 (22%), 二次生成硝酸塩 (18%), 土壌粒子 (8%), バイオマス燃焼 (7%), 海塩粒子 (6%) 局地的燃焼 (2%) であった. 各発生源における PSCF プロットを Fig.1 に示す. 土壌粒子は気塊が中国中部から朝鮮半島を経由している場合に寄与率が高くなっており, 黄砂の影響と推定される. 二次生成硫酸塩は中国南部や台湾を経由する場合と, 太平洋側から北上する場合に寄与率が高くなった. 太平洋側を示したのは, 南風が卓越する夏に光化学反応が活発になり, 二次生成硫酸塩が高濃度になることが影響している可能性が考えられる. バイオマス燃焼は主に日本国内の発生源により寄与率が高くなると推定されたが, 中国北部を経由する場合にも寄与率が高くなっていた.

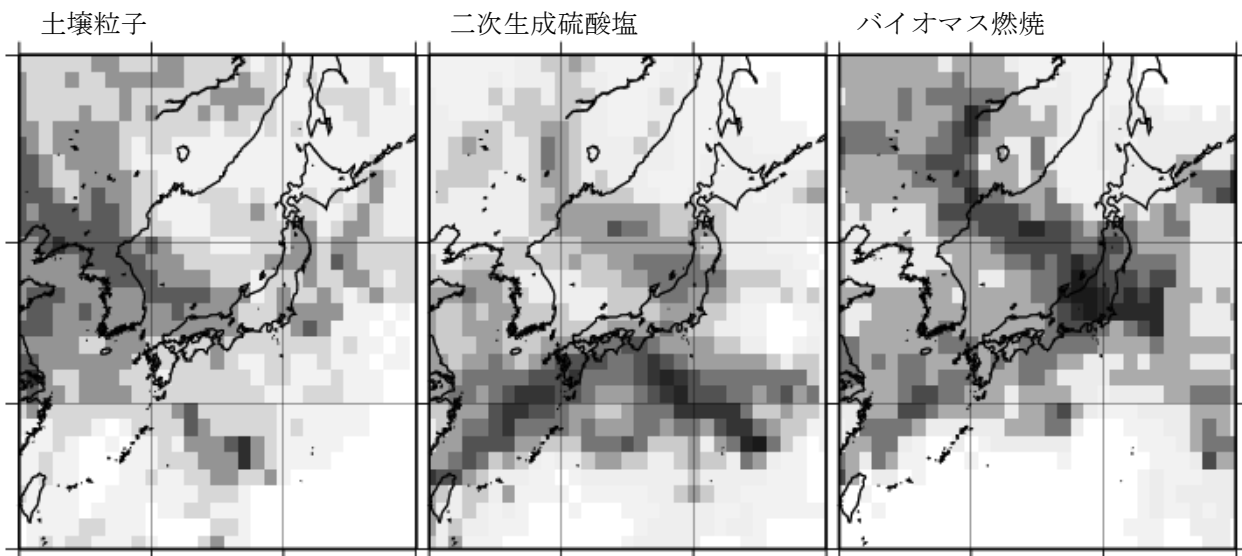


Fig.1 名古屋市における PM_{2.5} の発生源の PSCF プロット

2010年春季の名古屋市における大気粉塵及び 微小粒子状物質中炭素成分について

池盛文数, 山神真紀子, 久恒邦裕, 三原利之¹⁾
¹⁾ 岐阜県保健環境研究所

第52回 大気環境学会年会, (長崎市) 2011.9

1. はじめに

近年, 中国を中心とする大陸からのエアロゾル越境輸送が注目されており, その研究が精力的に行われている。名古屋市内においても, 黄砂飛来等に代表されるように, 大陸からの輸送が確認され, 特に, 昨年3月には, 名古屋のみならず, 日本全域に大規模な黄砂が飛来した。大規模な黄砂が飛来した2010年3月21日の前後に捕集した大気粉塵(以下, TSP)及び, 微小粒子状物質(以下, PM_{2.5})について, その炭素成分を分析し, 黄砂を含む越境輸送及び炭素成分分析における炭酸塩の影響について検証したので, その結果を報告する。

2. 方法

名古屋市環境科学研究所の4階建て屋上でTSP, PM_{2.5}を捕集した。TSPは, ハイボリュームエアサンプラーにより流速1000 L/minで石英繊維ろ紙(PALL社製:PALLFLEX 2500QAT-UP)に午前10時から翌日10時で捕集した。PM_{2.5}はFRM2000により流速16.7 L/minで, 石英繊維ろ紙(PALL社製:PALLFLEX 2500QAT-UP)に午前9時30分から翌日9時で捕集した。炭素成分について, 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), 元素炭素(EC)を測定した。温度条件および, 分画されるフラクションをTable 1に示す。なお, 補正は反射光強度により行い, 補正炭素をpyOCと表記した。

3. 結果

TSPおよびPM_{2.5}の濃度推移をFig.1に示す。大規模黄砂は, 3月21日未明から飛来し, 短時間で通過したため, 3月20日のサンプルが高濃度となった。今回の大規模黄砂は, TSPのみならずPM_{2.5}の濃度に大きな影響を与えるものであった。続いて, TSP, PM_{2.5}中のOC, EC, WSOCの濃度推移をFig.2, 3に示す。TSPでは, 黄砂飛来時に, 顕著なOC濃度上昇が見られる。またWSOCはOCに比べると濃度上昇が小さい。ECは18日から21日にかけて減少傾向にあった。PM_{2.5}では, OCに関して, 黄砂飛来時に急激な濃度上昇は見られなかった。WSOC, ECはともに, TSPのそれと似たような変動をしていた。以上の結果から, 今回の黄砂飛来時には, 粒径2.5 μm以上の粒子中に, 高濃度の非水溶性炭素が存在することが推測された。

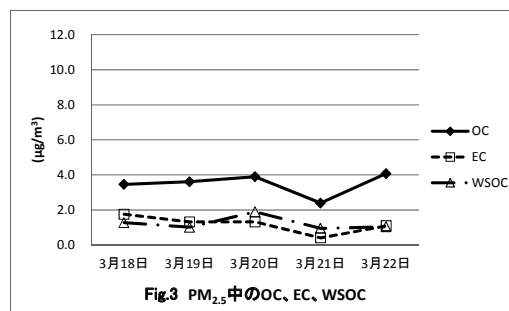
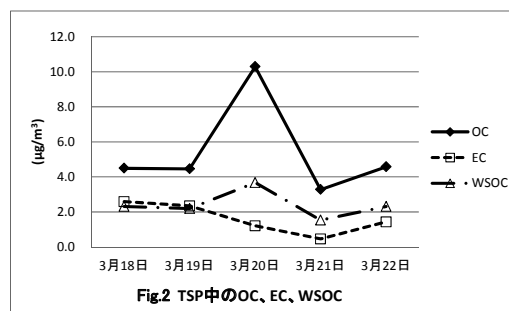
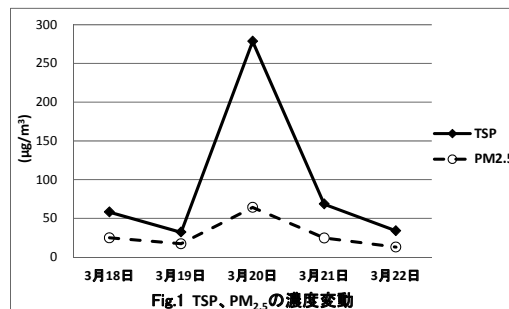
しかし, TSPを捕集した際, 黄砂が大量に捕集されているため, 黄砂に含まれる炭酸カルシウム等の炭酸塩の影響により, OCが増加していることも考えられる。特に黄砂飛来時に捕集したサンプルに対しては, 酸で処理をすることにより炭酸塩を除去する方法を, 種々検討した。

謝辞

黄砂サンプルにおける炭酸塩の影響について, 京都府保健環境研究所の日置正氏よりご助言いただきました。ここに, 謝意を表します。

OC1	r.t-120°C	in He
OC2	120°C-250°C	
OC3	250°C-450°C	
OC4	450°C-550°C	
EC1	550°C	in O ₂ / He = 2 / 98
EC2	550°C-700°C	
EC3	700°C-800°C	

OC=OC1+OC2+OC3+OC4+pyOC
 EC=EC1+EC2+EC3-pyOC



名古屋市の SPM 高濃度事例における水溶性成分について

久恒邦裕, 池盛文数, 山神真紀子

平成 23 年度 大気環境学会年会 (長崎市) 2011.9

1. 目的

平成 23 年 2 月初旬に、九州から近畿地方にかけて視程低下 (もやの発生) が起き、報道等によって大きな問題となった。環境省からは環境省大気汚染物質広域監視システム (そらまめ君) の観測データや数値モデルの解析の結果、視程低下は人為起源微小粒子の越境輸送によるものだとの見解が示された¹⁾。名古屋市においても、当該期間において SPM や PM_{2.5} といった粒子状物質の濃度上昇が確認でき、西日本を中心に観測された視程低下減少の影響を受けたと考えられる。そこで、SPM が高濃度日となった平成 23 年 2 月 4~7 日について、SPM の 1 時間ごとの水溶性成分分析を行い、その詳細を検証した。

2. 方法

試料は、名古屋市中区にある常時監視局の一つであるテレビ塔 (自排局) のものを用いた。採取機器は SAP-700 (紀本電子工業(株)製) で、フッ素樹脂製テープろ紙に 1 時間ごとに試料採取しており、採取後はテープを巻きとり保存している。分析はイオン成分および WSOC (Water Soluble Organic Carbon: 水溶性有機炭素) について行い、円形のサンプルスポットのうち 4 分の 1 (扇形) を超純水 0.75ml にて抽出しイオン分析に、2 分の 1 (半円) を超純水 6ml で抽出し WSOC 分析に用いた。

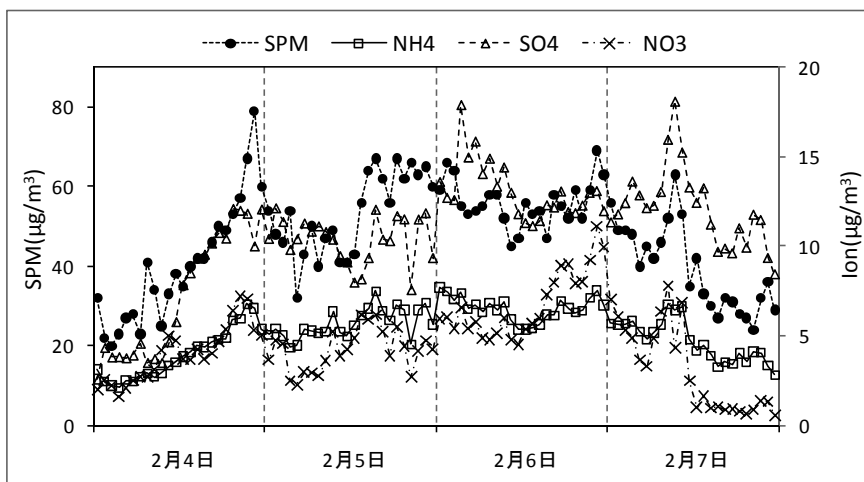


Fig.1 Hourly values of SPM and ionic species at The Nagoya Television Tower.

3. 結果および考察

Fig.1 に、当該期間中の SPM および主要イオン種の 1 時間値の変動を示した。平成 23 年 2 月 4~7 日の間、SPM の平均値は 47µg/m³ (最大:79, 最小:20) だった。その前の 1 週間 (平成 23 年 1 月 28 日~同年 2 月 3 日) の平均値が 13µg/m³ (最大:40, 最小:0(検出下限値)), 後の 1 週間 (平成 23 年 2 月 8 日~同年 2 月 14 日) の平均値が 16µg/m³ (最大:36, 最小:0(検出下限値)) であり、また平成 20, 21 および

	SPM	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	WSOC	PO
SPM		0.87	0.57	0.69	0.77	0.81	0.50
NH ₄ ⁺	0.87		0.79	0.77	0.83	0.71	0.39
SO ₄ ²⁻	0.57	0.79		0.45	0.60	0.33	0.16
NO ₃ ⁻	0.69	0.77	0.45		0.54	0.67	0.46
C ₂ O ₄ ²⁻	0.77	0.83	0.60	0.54		0.59	0.30
WSOC	0.81	0.71	0.33	0.67	0.59		0.36
PO	0.50	0.39	0.16	0.46	0.30	0.36	

Table1 Correlation coefficient between SPM, ion species, WSOC and Potential Ozone (PO) each other.

22 年の 2 月の平均値がそれぞれ 18, 22 および 19µg/m³ なので、当該時期の SPM 値がこの時期としては、長い時間にわたり高濃度であったと判断できる。SPM の 1 時間ごとのイオン成分を分析してみると、重量濃度として最も多いのは SO₄²⁻ であり、平均値は 10.7µg/m³ (最大 18.1, 最小 2.6) であった。その次が NH₄⁺ で平均値 5.2µg/m³ (最大 7.7, 最小 2.1), NO₃⁻ が平均値 4.5µg/m³ (最大 11.1, 最小 0.6) と続いた。全イオン種の SPM に占める重量割合は、平均値で 54% (最大 89, 最小 29) であった。また、WSOC は平均値 3.9µg/m³ (最大 7.8, 最小 1.2) だった。

SPM および各成分等の相関係数を Table1 に示した。SPM と最も相関係数が高かったのは NH₄⁺ の 0.87 (n=96) であった。それに WSOC (0.81:n=95), C₂O₄²⁻ (0.77:n=96), NO₃⁻ (0.69:n=96), と続いたが、SO₄²⁻ の相関係数は 0.57 (n=96) と高くなかった。テレビ塔に於ける他の監視項目の二酸化硫黄や窒素酸化物等と SPM との強い相関は確認できず、ポテンシャルオゾンとの相関係数も 0.50 (n=95) と高くなかった。

参考文献 1) 2 月初旬に九州から近畿で観測された視程低下 (もやの発生) について、環境省, 平成 23 年 2 月 10 日付, <http://www.nies.go.jp/whatsnew/2011/20110210/20110210.html>

^{14}C をトレーサーとした大気エアロゾル中炭素の解析

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1回 同位体環境学シンポジウム, (京都) 2011.9

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。都市大気に関して言えば、近年、微小粒子状物質 (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 PM_{2.5} 成分組成において高い重量濃度を占めることが知られており、炭素成分の発生源を特定できれば、PM_{2.5} の削減対策に対して大きな貢献となる。しかし、発生源は多様性に富んでいるため非常に難しく、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、化石燃料由来とバイオマス由来の配合比を推定できる。国内においては、エアロゾルに関する ^{14}C の知見は乏しく、精力的な研究が期待されている。今回は、2003年4月～2004年3月に名古屋市内一地点で採取した PM_{2.5} の全炭素について ^{14}C の測定の結果と考察について報告する。

2. 方法

PM_{2.5} は FRM2000 (R&P 社製) を用いて、約 23.5 時間、流速 16.7 L/min で石英繊維ろ紙に採取した。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は名古屋大学年代測定総合研究センターにおいて、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。一日当たりの炭素量が少ないため、数日分を採取順に合わせ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定し、全炭素 (TC) の pMC (% Modern Carbon), BC (Biomass-derived Carbon), FC (Fossil-fuel-derived Carbon) を計算した。

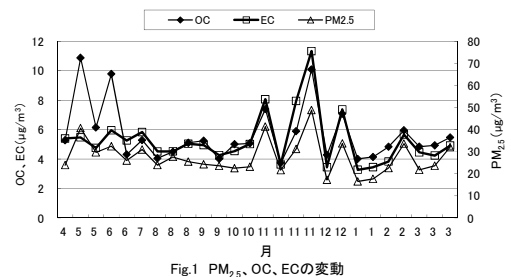


Fig.1 PM_{2.5}, OC, ECの変動

3. 結果

PM_{2.5}, OC, EC は、特に夏以降、比較的類似した変動が見られた (図 1)。OC, EC の PM_{2.5} に対する含有率は、それぞれ 21.7%, 19.7% であり、PM_{2.5} を構成する主要な成分かつ、PM_{2.5} の濃度変動に大きな影響を与える着目すべき成分と考えられる。また 5 月、6 月において、BC が FC の比率よりも大きかったが、平均では、BC が 34.7%, FC が 65.3% と化石燃料由来の寄与が大きかった (図 2)。BC は特に OC との相関が強く、FC は EC との相関が強かった (表 1)。特に BC に対しては、主要な成分、発生源に関する知見が少なく、PM_{2.5} 削減対策のためにも、今後の研究が期待される。

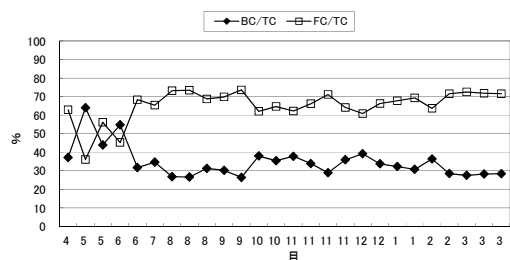


Fig.2 TCにおけるFC, BCの含有量

	n = 26			
	OC	EC	BC	FC
OC	1.00			
EC	0.69	1.00		
BC	0.97	0.58	1.00	
FC	0.57	0.97	0.42	1.00

Table1 OC, EC, BC, FCの相関

伊勢湾底質中ダイオキシン類の発生源推定

大場和生

平成 23 年度大気環境学会中部支部学術講演会（名古屋市）2011.11

1. はじめに

大気や河川に排出されたダイオキシン類は、移流・分解などを経た後、土壌、底質に蓄積する。湖沼、海域底質におけるダイオキシン類の経年的な蓄積については、柱状試料を用いた研究がなされている^{1,2)}。今回、伊勢湾底質のダイオキシン類について経年的な推移を調査し、その発生源について検討したので報告する。

2. 方法

2009年8月に伊勢湾中央部で、底質試料コアサンプラーにより採取した。これを2cm毎に切断、風乾し、ソックスサム（Gerhardt）抽出器を用いてトルエン抽出し、ダイオキシン類を分析した³⁾。

3. 結果と考察

深さ別のダイオキシン類濃度³⁾を Fig.1 に示す。ダイオキシン類の中でも、ダイオキシン(PCDD)が最も多く、次いでコプラナーPCB(Co-PCB)で、ジベンゾフラン(PCDF)は少量であった。PCDD と PCDF の同族体組成を見ると 8 塩素ダイオキシン(8D)が多い (Fig.2)。

ダイオキシンの発生源解析では、重回帰分析がよく用いられ、燃焼排ガス、農薬 (PCP, CNP) (Fig.3) が主な発生源とされている¹⁾。これらを発生源データとして、PCDD と PCDF の 2378 体濃度および非 2378 体同族体濃度を用いて解析をすると、PCP のみが抽出された (Fig.4)。しかし、燃焼排ガス中 PCDD/DF は大気中でのガス/粒子分配、気液分配により、同族体組成が変化する¹⁾ (Fig.2, 3)。そこで、大気降下物と農薬 (PCP, CNP) を発生源データとして同様に解析をしたところ、大気降下物と PCP が主な発生源として抽出された (Fig.5)。

4. 参考文献

- Masunaga S., Yao Y., Ogura I., Nakai S., Kanai Y., Yamamuro M. and Nakanishi J., Environ. Sci. Technol., 35, 1967-1973 (2001)
- 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宜人, 葛西孝司, 飯淵幸一, 東京都環境科学研究所年報, 2001, 112-120
- 大場和生, 鈴木直喜, 安藤良, 渡辺正敏, 第 19 回環境化学討論会講演要旨集, P009 (2010)

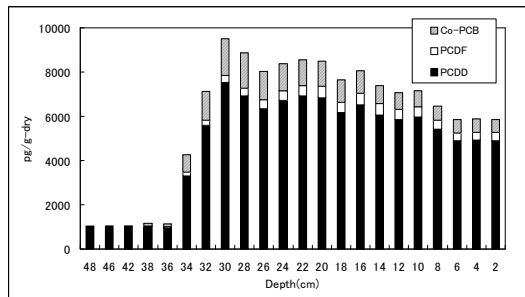


Fig.1 伊勢湾底質のダイオキシン類濃度

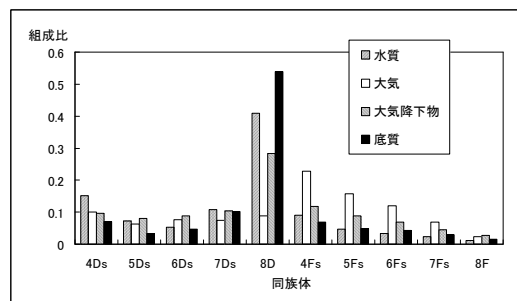


Fig.2 環境中 PCDD/DF 同族体組成

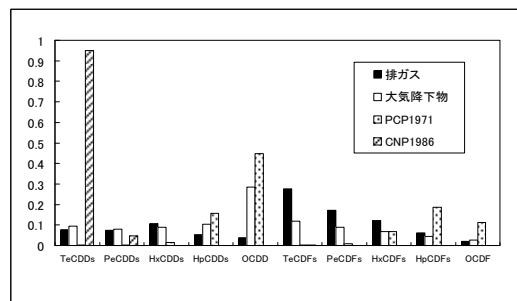


Fig.3 発生源 PCDD/DF 同族体組成

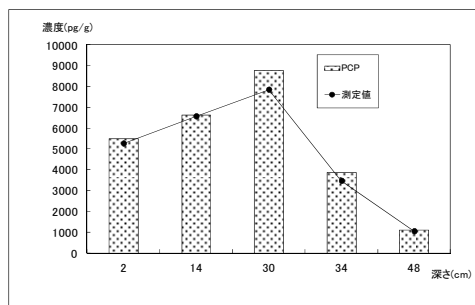


Fig.4 推定結果 1

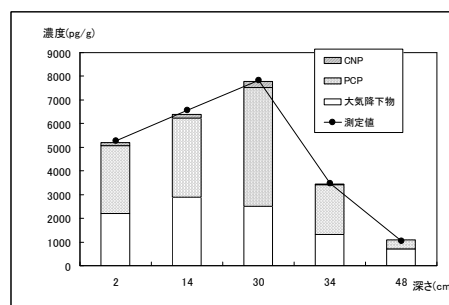


Fig.5 推定結果 2

名古屋市感潮河川における窒素化合物の硝化の影響

長谷川絵理, 安藤良, 山神尚人

第 38 回環境保全・公害防止研究発表会（青森市）2011.11

1. はじめに

近年, 都市河川では, 下水道整備の普及に伴い水質が改善されてきている. 一方で下水処理水は窒素化合物の負荷量が高く, そのうちアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) の割合が高い. $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の上昇は, 水生生物への影響や, 硝化による溶存酸素(DO)消費が懸念される. そこで, 名古屋市の感潮河川において, $\text{NH}_4\text{-N}$, 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$), 硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) を測定し, 硝化の挙動について調査した. また, 硝化に影響を及ぼすと思われる制限要因について検討した.

2. 調査方法

調査は 2009 年度~2010 年度に堀川と新堀川で行った. 調査地点は図 1 に示す. 水試料の分析項目は $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, N-BOD, BOD, COD である. 硝化実験は容量 200ml のフランビンで河川試料 100ml を数日間培養した. 培養条件は, 開放系, 20°C , 遮光とした.

全 12 地点で, BOD に占める N-BOD の割合を算出したところ, St.2 において硝化の働きによる N-BOD の割合が約 70%と高い値となった(図 2). このことから, 以下の検討実験を行った.

- 1) 各地点別の硝化: St.2, 3, 4, 9 の河川水で硝化実験を行った.
- 2) 塩分濃度の影響: St.2 の河川水に塩化物イオンを, A: 無添加, B: 500mg/l, C: 1000mg/l, D: 5000mg/l となるように添加し, 塩化物イオンの濃度別による硝化への影響を調べた.
- 3) 高濃度(10mg/l) $\text{NH}_4\text{-N}$: St.2 の河川水に, NH₄-N をイ: 無添加, ロ: $\text{NH}_4\text{-N}$ 約 10mg/l 添加, ハ: $\text{NH}_4\text{-N}$ 約 10mg/l と NaHCO_3 約 200mg/l となるように添加し, 高濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ による硝化への影響を調べた.

3. 結果及び考察

3-1 各地点別の硝化

図 3 から半減期を求めると, St.2: 5.59 日, St.3: 8.33 日, St.4: 10.46, St.9: 60 日以上と下流に行くほど硝化反応は遅くなった.

3-2 塩分濃度の影響 図 4 から半減期を求めると, A: 9.02 日, B: 10.56 日, C: 10.47 日, D: 100 日以上となる. B と C では差はないが, D では半減期が長かった. また, A では $\text{NO}_3\text{-N}$ への移行が早かった.

3-3 高濃度(10mg/l) $\text{NH}_4\text{-N}$ の影響 高濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ の場合, 7 日以降の硝化反応に対しては遅くなった. しかし, CO_3^{2-} 添加により硝化反応が早くなり, $\text{NO}_3\text{-N}$ への移行が始まった. 無添加では硝化が完了しているため, 堀川の現状濃度では CO_3^{2-} は制限因子となっていないと思われる.

4. まとめ

当初, 下水処理水は基質である $\text{NH}_4\text{-N}$ が高いため, 硝化活性は高いと予想した. しかし, 下水処理水が主な水源となる調査対象の堀川, 新堀川における硝化反応は極めて緩い反応であった. これは, 下水処理場からの放流水が滅菌処理されていることにより, 硝化菌による硝化活性がほとんどなくなったことに起因すると考えられる. また, 塩分濃度の硝化への影響実験の結果から, 塩分濃度が高い場合には硝化反応が抑制されることが示された. これにより, 調査対象の堀川, 新堀川が感潮河川であり, 塩分濃度の影響を受けていることも, 硝化反応が極めて遅くなった一因として示唆された.

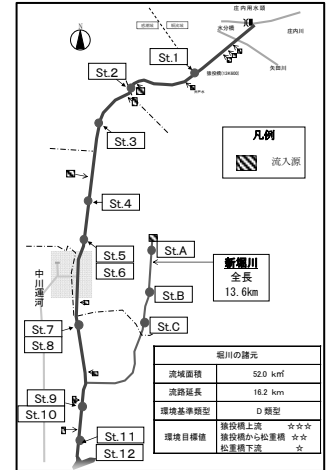


図 1. 調査地点

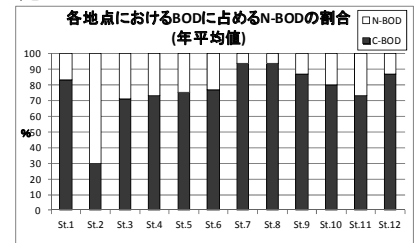


図 2 各地点の N-BOD 割合

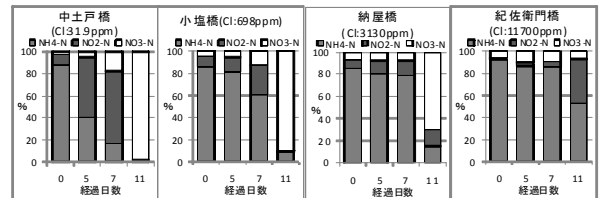


図 3 地点別の硝化反応

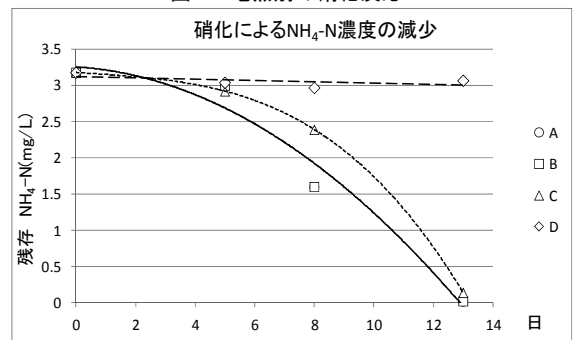


図 4 各地点別の硝化反応

^{14}C analysis of $\text{PM}_{2.5}$ organic aerosol in Nagoya city

Fumikazu Ikemori, Makiko Yamagami, Koji Honjyo¹, Toshio Nakamura²

1 Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University.

2 Center for Chronological Research, Nagoya University

The 4th East Asia AMS Symposium (Tokyo, 12, 2011)

1. Introduction

Air pollution caused by human activities for example various industrial activities and heavy-duty vehicle is adverse to human health and welfare and causes visibility degradation. Particulate matter (PM) is paid to attention as one of the air pollutants, because it is related to increasing risk of cancer, especially lung cancer, as well as respiratory and cardiovascular diseases. In America, $\text{PM}_{2.5}$ has been regulated by the US Environmental Protection Agency from 1997. In Japan, the environmental standards of $\text{PM}_{2.5}$ were notified from the Ministry of the Environment in 2009, too. The investigations to aim at identification of the source are immediately needed in Japan, because it is thought that $\text{PM}_{2.5}$ has many sources and the regional variations.

Since radiocarbon (^{14}C) can divide between modern origin carbon and fossil origin carbon, it is a powerful tracer for estimating the source apportionment of carbonaceous compounds. For example, measuring ^{14}C concentrations of total carbon (TC), organic carbon (OC), elemental carbon (EC), fatty acids and PAHs, etc... were conducted by AMS. In East Asia including Japan, it is not enough number of research on carbonaceous aerosol using ^{14}C . So, we measured ^{14}C concentrations of TC of $\text{PM}_{2.5}$ in Nagoya, Japan to investigate the source apportionment of carbonaceous compounds. As far as we know, it is the first report of measured ^{14}C concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ for a year in Japan.

2. Method

We carried out daily sampling of $\text{PM}_{2.5}$ for 23.5 h using FRM-2000 from April 2003 to March 2004 at an urban site in Nagoya. The samples were collected on PTFE filter (TK15-G3M, Pallflex) and quartz filter (2500QAT-UP, Pallflex) using two samplers. Quartz filters were pre-combusted to remove any residual carbon prior to sampling. The sampling flow rate was 16.7 L/min. The samples were stored at -25°C after sampling. As a rule, five samples were collected every week from Sunday to Friday. About 200 samples were collected for a year. Organic carbon (OC) and elemental carbon were analyzed by the IMPROVE thermal/optical reflectance (TOR) method with carbon analyzer (Sunset Lab).

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio was measured with an AMS ^{14}C system at Nagoya University. The samples for 3-11 days were joined, because it required more than the amount of 1 mgC per 1 measurement in order to measure $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio with sufficient accuracy. Biomass carbon (BC) and fossil fuel carbon (FC) were calculated by the previous method¹⁾. The equation was shown below.

$$\text{BC} = (\text{pMC}/100 \times \text{TC}) \times f \quad \text{FC} = \text{TC} - \text{BC} \quad f = 0.935^{1)}$$

3. Results

$\text{PM}_{2.5}$, OC and EC concentrations have similar seasonal variations, although OC tends to have high concentrations in spring. The averaged proportions of OC and EC in $\text{PM}_{2.5}$ are 21% and 19%, respectively in 2003 to 2004. They are considered to be the main components which had significant influence on concentration change of $\text{PM}_{2.5}$ because they occupy 40% of $\text{PM}_{2.5}$. Especially in spring, pMC and OC/EC show similar seasonal variations, suggesting that change of pMC was influenced of not primary sources (e.g. diesel, industry etc...) but other sources (e.g. secondary generation from volatile organic compounds (VOC), long-range transport etc...). On the average, it is observed that contribution of FC (65%) is larger than one of BC (35%), although BC is larger than FC in May and June. BC had a strong correlation with OC, and the correlation of FC with EC was strong.

Reference

¹⁾ Katsuyuki Takahashi, et al., Water, Air and Soil Pollution, 185, 305–310 (2007).

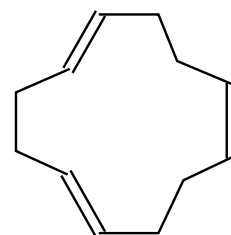
シクロドデカ-1,5,9-トリエン（水系）の分析

平生進吾

平成 23 年度 化学物質環境実態調査環境科学セミナー（東京都江東区）2012.1

1. はじめに

1,5,9-シクロドデカトリエンは、3個の二重結合を持つ不飽和環状炭化水素でテルペンに似た青臭い臭いのある常温で無色の液体で、ブタジエンを三量化することで生成され工業的に重要な物質である。健康影響として刺激性及び腐食性皮膚、粘膜を激しく刺激し、皮膚に炎症や潰瘍を起すことがわかっている。1,5,9-シクロドデカトリエンは、化審法により第一種監視化学物質に指定されており、平成21年度には28トン製造もしくは輸入されていると公表された。このように広く使用されている1,5,9-シクロドデカトリエンの環境水中の濃度を計測するための分析手法は過去に報告例があるが、検出限界が0.008 mg/L程度に留まるため、より低濃度まで検出が可能な手法の検討を行ったのでその結果について報告した。



cis,trans,trans-1,5,9-シクロドデカトリエン (CAS 4904-61-4) の化学構造

2. 実験

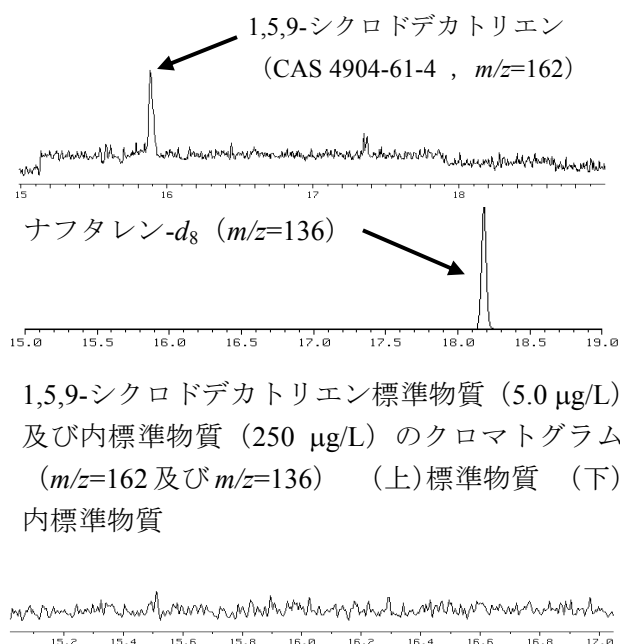
水質試料 200 mL をヘキサンで液液抽出により、ヘキサン抽出液を得る。活性炭カラム Envi-Carb (250 mg) でクリーンアップ処理を行い、窒素ガスを穏やかに吹き付け、2 mL 以下まで濃縮する。その液に、内標準液（ナフタレン- d_8 10 mg/L）50 μ L を添加し、ヘキサンで 2 mL に定容し試験液とした（内標準物質の濃度は 250 μ g/L）。得られた試験液を GC/MS に注入し、 $m/z=162$ 及び $m/z=136$ （内標）について SIM 測定を行った。

3. 結果と考察

測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) を算出したところ、MDL : 0.0246 μ g/L, MQL : 0.0649 μ g/L となった。また、河川水及び海水を使って添加回収試験を行い、ほぼ 100% 回収できていることがわかった。

4. まとめ

本法により水質試料中 0.025 μ g/L レベルでの定量が可能である。また、名古屋市内の河川や海水中からは、検出されなかった。



河川水のクロマトグラム 河川水：大留橋（庄内川中流域，環境基準 B）

含水バイオ廃棄物の循環型資源化

平生進吾

第26回 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 支部研究会（京都市）2012.2

1. はじめに

名古屋市では廃棄物の減量を推進している一方で、地球温暖化対策やエネルギー問題対策の一つにバイオマスエネルギーの導入が求められている。本研究では、食品・農産廃棄物、下水汚泥等の含水系バイオマスに対して、エネルギー・資源回収などの技術開発を行い、一般廃棄物処理への応用を図り、廃棄物の分解・減量を目的とする。主に、糖質系廃棄物を対象として亜臨界域における水熱反応により分解し、発生ガスによるエネルギー回収も同時に行うこととした。

2. 実験

バッチ式の反応セルを用いた水熱反応により検討を行った。水熱処理の際には、ソルトバス（160～500℃）を使用した。試料として糖質系バイオマスを想定してグルコースやデンプンを用いた。

3. 結果と考察

グルコースを用いて水熱反応条件の検討を行った。200℃、250℃及び300℃で反応時間10分で行ったところ、200℃では糖質の分解率はわずか15%程度、250℃では55%程度であったが、300℃では90%以上の分解が認められた。さらに、温度を上昇させてゆけばさらなる分解が行われることが予想できるが、亜臨界域を超えた臨界域となり使用エネルギーも莫大なものとなるため、条件は300℃とした。

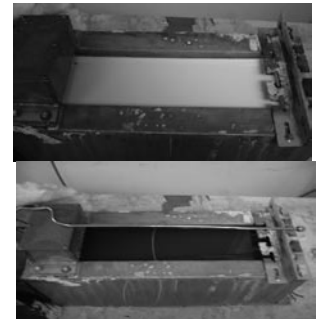
決定した条件のもとで種々のデンプンを水熱反応に供したところ、糖質は70～80%以上分解することができた。また、同時に水素の発生が確認できた。

4. まとめ

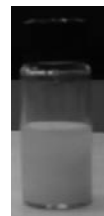
デンプンを始めとする糖質系廃棄物の分解・減量に水熱反応が有効であることが分かった。また、同時に水素の発生が確認され、エネルギー回収も期待できる。今後、種々の事業所等で排出される高デンプン排水などを対象として実験を行う。また、下水汚泥等にも応用することを検討したい。



バッチ式反応セル



ソルトバス
(上) 常温
(下) 200～300℃



サツマイモデンプン水
54 mg / 5 mL



水熱反応
300℃, 10分



糖質の分解率
70～80%

+ H₂ ↑ (0.14 mg)

Fig. デンプンの水熱反応

LC/MS/MS による水環境中ジエチルスチルベストロールの

微量分析法の検討

○長谷川瞳, 渡辺正敏, 鈴木茂 (中部大)

水環境学会年会 (東京) 2012.3

1. はじめに

ジエチルスチルベストロール(Diethylstilbestrol, DES)は、かつて流産防止剤などに用いられてきた合成女性ホルモンの薬剤である。1970 年代以降、生殖器異常などの報告が相次ぎ、ヒトへの影響が懸念されるようになった。日本においては、環境基準値は設定されていないが、残留農薬等ポジティブリスト制度の中では、食品中において DES の検出下限値は 0.0005 mg/L (500 ng/L)と定められている。一方で、環境省は、既報の毒性情報に基づいて、環境水中の DES をより高感度で測定すべきとの方針を出し、検出下限値を 0.01ng/L と設定した。既存の分析方法を用いては到底得られない感度であったため、本研究では測定が可能となるような分析方法の検討を行い、その方法を評価した。さらに、名古屋市内河川および名古屋港海水を用いて実態調査を行ったので報告する。

2. 方法

水質試料からの抽出には、InertSep CH 500 mg, 試験液のクリーンアップには InertSep GC/SAX/PSA 各 500 mg を使用し、固相への通液はコンセンレーターにより行った。濃縮操作は窒素吹付装置を用いて行った。測定は Alliance 2695/ Micromass Quattro micro API (Waters)を用い、定量は ESI-Negative-SRM モードにより行った。MS 条件は以下の通り。Cone : 40V, Collision Energy: 30 eV, Capillary : 3 kV, Source Temp : 120 °C, Desolvation Temp : 350 °C, Desolvation Gas : 700 L/hr, Cone Gas : 50 L/hr, モニターイオン : DES 267→237, DES-d8 275→245。

3. 結果および考察

・固相抽出方法の検討結果 河川水 1 L に DES を 50 ng 添加し、①Oasis HLB-Plus (Waters), ②Sep-Pak-Plus PS-2(Waters), ③Aquisis- PLS-3-Jr 230mg (GL Sciences), ④Autoprep EDS-1 250mg(昭和電工), ⑤InertSep CH 500mg (GL Sciences), ⑥InertSep mini RP-1 230mg(GL Sciences), ⑦Empore disk SDB-RPS 47mm (3M)の 7 種の固相を用いて抽出した。回収率を算出したところ、62.1%~73.2%で、7 種類の固相に大差はなく、取り扱い易さと試料水中のマトリックスを出来るだけ試料液に持ち込まないようにする目的で、InertSep CH を選択した。また、これらの溶出液に対して、後述するクリーンアップ操作を行ったところ 10%程度の回収率の向上が見られた。

・クリーンアップ方法の検討結果 都市の河川水から抽出されるマトリックスとして、陰イオン(LAS), 非イオン界面活性剤(NPnEO)及びその分解物(NPnEC)等がある。これらの多くは、DES の保持時間 (11 分) 付近に検出される。そのため、LC/MS 分析の際にイオン化抑制がおこることが懸念され、クリーンアップ方法の検討を行った。検討の結果、活性炭 GC, 極性相互作用と弱陰イオン交換作用を持つ PSA, 強陰イオン交換作用を持つ SAX を組み合わせた GC/SAX/PSA を用いることによりマトリックスを効率よく除去することができた。

・環境試料の測定結果 名古屋市内河川水中の DES を測定した結果を Fig. に示す。名古屋市内河川水および名古屋港海水中から DES は検出されなかった。

4. まとめ

本研究では、環境省が既報の毒性情報に基づいて設定した検出下限値 0.01ng/L を満たすよう、分析法の検討を行った。微量分析のため、試料量、LC/MS への注入量を通常より増量した結果、イオン化抑制が起こった。サロゲートの絶対回収率が見かけ上 40% 程度に低下したが、DES の相対回収率は 90% 以上で安定していた。本法により MDL を計算したところ、0.005 ng/L となり、水質試料に対する DES 0.01 ng/L は検出可能である。

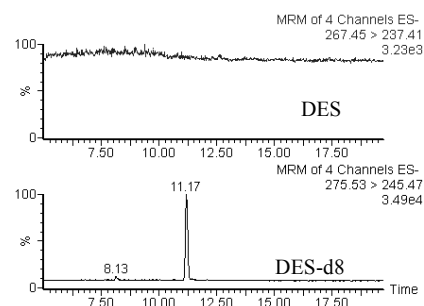


Fig. Chromatograms of DES in river water