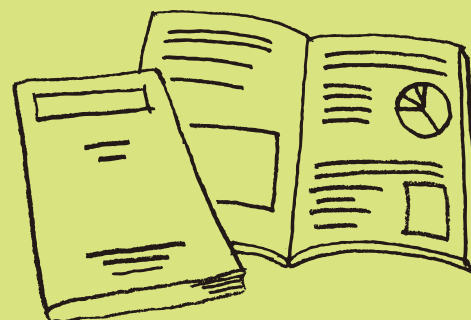


第3 講演発表・報告書



第3 講演発表・
報告書・論文

講演発表



北九州市洞海湾における水質改善と付着動物組成の変化

○梶原葉子・村田達海・江藤優子・寺師朗子(北九州市環境科学研究所)
山田真知子(福岡女子大学)

1. はじめに

周辺域が工業地帯に占有される洞海湾では、湾岸のほとんどがコンクリート護岸などの人工護岸で構築され、これらの岸壁に多量に出現する付着動物は湾内の主要な生物群集の一つとなっている。産業公害による水質汚濁により湾が「死の海」と呼ばれた1960年代には、付着動物は他の生物群と同様に出現がほとんど認められなくなった。その後浄化対策が執られた結果、水質は劇的に改善され、1989年から1993年に実施した生物調査では付着動物をはじめ魚類、底生動物、および海藻等の多くの生物群の復帰が確認され、湾の水質改善を例証した。しかし、当時の水質は赤潮や貧酸素水塊が発生するなど富栄養化が著しかったため、1997年に「窒素・リンに係る環境基準(第4類型)」が設定され、窒素・リン流入負荷量の削減等が実施された。その結果、これらの濃度は急速に低下し2001年には環境基準を達成するに至り、湾内の生物組成の変化も推定された。そこでこのような富栄養化の低減に伴う付着動物組成の変化について検討を行い、2、3の知見が得られたので報告する。

2. 方法

洞海湾では、1991～1992年と2010～2011年の富栄養化の低減前と低減後の両期間にわたって、それぞれの四季に1回ずつ、図1に示すように湾内に5地点を設定し、各地点では上層(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層で調査を行った。これらの調査地点で水温、塩分、透明度、溶存酸素量(DO)、浮遊物質(SS)、全窒素(TN)、全リン(TP)、化学的酸素要求量(COD)およびクロロフィルa(Chl. a)などの水質調査を実施した。付着動物は30×30cmのコドラート内の生物をはぎ取って採集し、種ごとに個体数と湿重量を計測した。

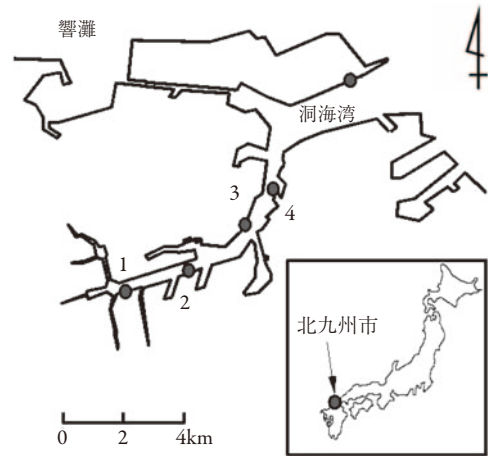


図1 調査地点

3. 結果及び考察

3.1 水質の変化

これらの期間において水温の平均値は19.8から20.9℃へと上昇し、とくに夏季と秋季において上昇が大きかった。DOは両期間においてともに湾奥部のStn1で最低値を示し、1992年8月に1.0mg/mLであったものが2010年8月には3.6mg/mLと増加した。TNの平均値は5.6から0.58mg/L、TPは0.10から0.051mg/Lと大幅に減少した。以上のように水温の上昇、DOの増加およびTN、TPの減少の傾向が顕著に認められた。なお、北九州市環境局による湾内の環境基準点2地点及び測定地点2地点の4地点のモニタリング結果を比較検討したところ、これらの項目に同様な経年変化が見られ、洞海湾では富栄養化が低減し、水質改善が進んだことを確認した。

3.2 付着動物の変化

洞海湾に出現した付着動物の総種類数は1991～1992年には74種であったが、2010～2011年には118種と大幅に増加した。両期間ともに総種類数の半分以上は軟体動物(貝類)が占め、この貝類の中でも腹足綱(巻貝)が19種から52種へと増加が顕著であった。各調査地点の総種類数は、図2に示すように、湾口部で多く、湾奥へ進むにつれて減少する傾向が認められ、1991～1992年に比べて2010～2011年では全地点において種類数は増加し、種類数の少なかった湾内で大幅に増加した。

付着動物の湿重量の変化は、図3に示すように、1991～1992年には全調査の平均値が6.4kg/m²であったものが、2010～2011年に1.3kg/m²と約5分の1に減少した。このような激減は1991～1992年には付着動物全体の85%を占めていた

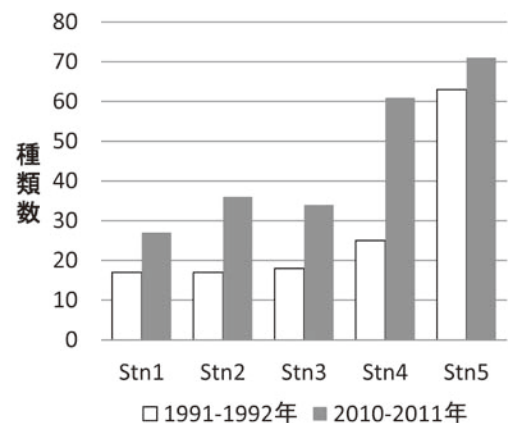


図2 付着動物の地点別総種類数

ムラサキガイ *Mytilus galloprovincialis*、コウロエンカワヒバリガイ *Xenostrobus securis* およびマガキ *Crassostrea gigas* の3種の二枚貝が、2010～2011年には1991～1992年に対してそれぞれ2%、29%、1%と著しく減少したことによっている。一方、海綿動物や苔虫綱は分布を拡大して全地点で出現し、湿重量も大きく増加した。また、2010～2011年には腕足綱が初めて出現し、多板綱は湾口部のみの出現から湾中央部まで分布を拡大した。腹足綱、ホヤ綱も湿重量が増加した。

洞海湾の水質は、この20年間にわたるTN、TPの低下に伴い湾奥の下層までDOが豊富になったことが特徴的である。この水質改善の結果、海綿動物、多板綱などかつては湾口部にしか見られなかった生物が湾内へ生息域を拡大したものと考えられる。さらに、巻貝類などの出現種類数が増加し、種多様度の増大も確認された。また、富栄養化した海域の優占種として知られるムラサキガイ、コウロエンカワヒバリガイ及びマガキの3種の激減には、水質の変化ならびに付着動物組成の変化が影響したものと考えられる。しかし、生物量の変化の要因はさまざまあることから、激減した二枚貝の動向については水質と併せて今後も調査を続けていきたい。

このように、付着動物組成の変化からも洞海湾における水質改善を評価することができた。

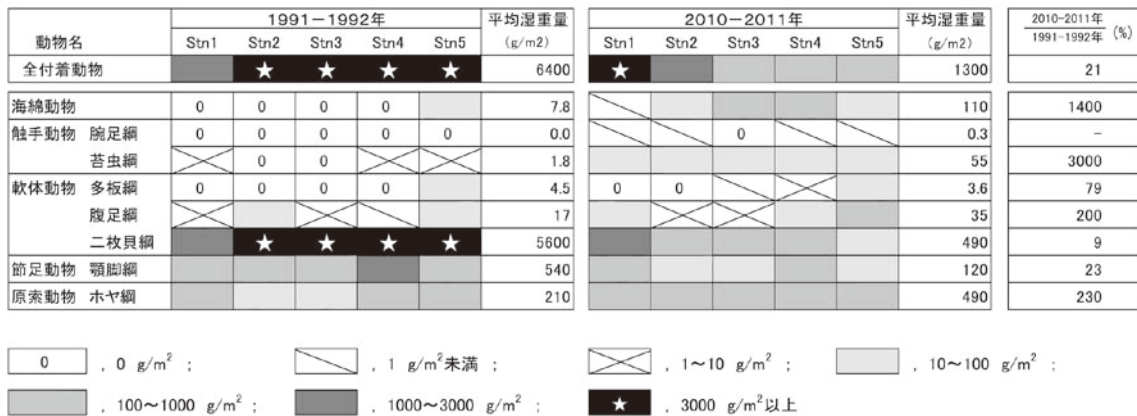


図3 付着動物の湿重量の変化

[謝辞]

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。深く感謝いたします。

走査型電子顕微鏡の粒子解析機能を用いた大気中粒子状物質の粒径分布と元素成分の分析

○廣瀬純子、寺師朗子 北九州市環境科学研究所

【目的】

北九州市内における都市、郊外、道路沿道等の環境の違いによる大気中粒子状物質の特徴を把握し、各環境における大気中粒子状物質の主要発生源を考察することを目的として、走査型電子顕微鏡の粒子解析機能を活用し、市内各所の大気中粒子状物質の粒径分布及び元素成分の比較を行った。

【試料および測定方法】

- (1) 試料 市内4ヶ所の大気観測局(北九州、若松：都市部、発生源周辺、企救丘：郊外・小学校校庭、西本町：道路沿道)及び比較地として1地点(道原：郊外・浄水場)において、メンブレンフィルター(PALL ULTIPOR N66, 47mm, 0.45 μm)上に24時間で約2.9m³の大気試料を吸引して得られた粒子状物質を測定試料とした。試料採取は、SPM等大気汚染物質の高濃度日(平成25年5月23～24日)及び低濃度日(平成25年6月6～7日)に各1回実施した。
- (2) 装置 走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型X線分析装置(EDS) 型式：JSM-6390LA(日本電子)
- (3) 測定 粒子状物質が捕集されたろ紙をアルミ製の試料台にカーボンテープで固定し測定試料とした。広領域自動粒子解析ソフトを使用し、SEMにより粒子を抽出し、EDSにより抽出されたすべての粒子の元素組成の測定を行った。試料は1mm²を測定領域とし、粒子の抽出条件として円相当径0.5 μm以下、円形度0.2以下を除外した。

【結果および考察】

- (1) 粒径分布 すべての試料で円相当径1 μm前後の粒子が最も多く検出された。
- (2) 元素組成 どの地点、測定日においても主要成分としてC、O、Si、Al、Fe、Ca、Na、S、Mg、Cl、K、Tiを含む粒子が検出された。また、数は少ないが、北九州ではMn、Crを含む粒子、西本町でCuを含む粒子が検出された。これらは鉄鋼業などの固定発生源の影響であると思われる。
- (3) Si、Fe含有粒子の検出状況 Si含有粒子について、企救丘では円相当径が大きく円形度が低い粒子が多く、校庭の土砂の巻き上げの影響であると思われる(図1上段)。

Fe含有粒子については、北九州で他の地点よりも多数検出された。Fe含有粒子の組成に注目すると、酸化鉄であると考えられるFeのみ(C、Oも検出される)を含有する粒子が50～80%、Fe、Si、AlのみもしくはFe、Siのみを含む粒子は合計15～30%で、これらがFe含有粒子の大半を占めた。ただし、SPM等が高濃度日であった5/23～24は、これらに加えてCaやSを含む(図2ではothersと表記)粒子が多く検出され、この傾向はすべての地点で見られた(図2)。また、Feのみを含む粒子は、円形度が高い粒子が多く、これらは事業活動由来の粒子であると考えられる(図1中段)。Feと共にSiを含む粒子は、円相当径が大きく円形度が低い粒子の割合が増え、この傾向は企救丘の結果で顕著に見られた(図1下段)。

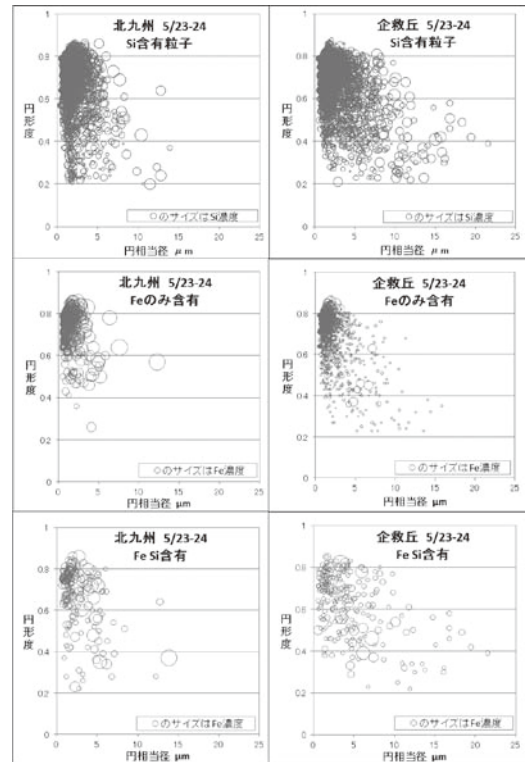


図1 円相当径、円形度に対するSi、Feの濃度分布(5/23～24 北九州、企救丘 上段：Si含有 中段：Feのみ含有 下段Fe Si含有)

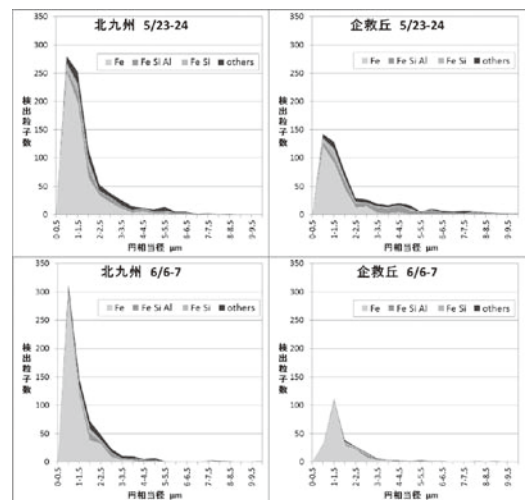


図2 円相当径に対するFe含有粒子(組成別)の分布(北九州・企救丘 上段：5/23～24下段：6/6～7)

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(Ⅱ)

北九州市環境科学研究所 ○江口芳夫、山本昌平、松岡靖史、寺師朗子

1 はじめに

2009年微量粒子状物質(PM2.5)の環境基準が告示され、当研究所でも大気中微量粒子状物質成分測定マニュアルに基づき分析の検討を開始し、その結果の一部を昨年の当協議会で発表したところである。更に、昨年度は4季に渡る定期サンプリングを行い、イオン成分・無機元素・炭素成分の分析を行った。ここでは、無機元素成分分析について、若干の知見とともに、分析操作上の課題を報告する。

2 調査方法

- (1) 採取期間：2012年7月26日～8月8日、10月25日～11月7日、2013年1月17日～1月30日、3月5日～3月18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：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)使用。イオン成分・無機元素・炭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)3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。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。
- (4) 成分分析：無機元素は、フィルター1/2を用い、HF 2ml・HNO₃ 5ml・H₂O₂ 1mlを入れマイクロウェーブ分解(200℃、40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、ICP-MS(Agilent7500c)にて分析した。最終液量は、再測定や希釈を考慮して20mlに決定した。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を用いて計64元素を分析した。

3 結果と考察

(1) 検出範囲・検出下限値・定量下限値

PM2.5サンプラーを用い、流速16.7L/min、23時間吸引すると、大気中濃度1ng/m³の元素では、20ml溶液中で0.6ng/ml程度の濃度となる。そのため、希土類元素のような低濃度の元素に対しても信頼に足る濃度値を出そうとすると、各元素の検出値に対する定量下限値の低減化が要求される。そのため、(2)に示すようなコンタミを避ける工夫を行った。

今回の分析期間に得られた平均的な結果を表1に示す。実試料において定量下限値以上の検出が7割以上になったのは、Li, Na, Mg, K, V, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, W, Tl, Pb, Biの24元素であり、1割以下になったのは、Be, Ti, Ni, Nb, Rn, Rh, Pd, Ag, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Ta, Re, Ir, Pt, Auの21元素であった。

(2) コンタミを避けるためのSOPの見直し

① サポートリング付きPTFE製フィルターのカット方法

以前は、フィルターを専用カッター台(OLFA製刃使用)に載せ1/2にカットした後、紙の上でセラミックピンセットでリング部分を押しえながら、カッター(OLFA製)でフィルターのみを切り離していた。この際、カッターの刃や台等をメタノールで洗浄していたが、他サンプルや紙くずのコンタミが避けられず、また、フィルターもなかなかうまく切れなかった。そこで、やや厚手のポリエチレン製シートでフィルター全体を包み、そのままカッター台の上で1/2に切断し、ポリエチレン製シートの上でセラミックピンセットでリング部分を押しえながら、ディスクメスでフィルターのみを切り離すようにしたところ、コンタミが低減し作業性も向上した。なお、フィルターとリングの接合部から、Al, Mg, Znなどのコンタミが生ずる。

表1 各元素における検出範囲・下限値の結果(単位: ng/ml)

元素	検出範囲	検出下限値の範囲	定量下限値の範囲
Na, AL, Fe	~ 900	15 ~ 30	50 ~ 100
Mg, K, Ca, Zn,	~ 350	3 ~ 10	10 ~ 35
Ti, V, Cr, Mn, Ni, Ba, Pb	~ 60	0.1 ~ 8	1 ~ 25
Cu, Sr, Zr, Mo,	~ 20	0.1 ~ 20	0.5 ~ 60
Li, B, Ga, As, Se, Rb, Y, Ag, Cd, Sn, Sb, La, Ce, Ta, W, Tl, Bi,	~ 10	0.01 ~ 4.0	0.02 ~ 15
Be, Sc, Co, Ge, Nb, Ru, Rh, Pd, Te, Cs, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Re, Ir, Pt, Au, Th, U	~ 0.5	0.01 ~ 0.5	0.01 ~ 1.5

② ICP/MSの試料導入部

ICP/MSでは、日常的に海水などの試料も分析しているので、低濃度の分析にはコンタミが生ずる。そこで、ICP/MSの試料導入部(スプレーチャンパー、エンドキャップ、ネブライザー、トーチ、サンプリングコーン)の予備を用意しておき、PM2.5分析時には取り替えることにした。

- ③ 保存容器：ポリプロピレン製遠沈管を使用しているが、キャップがポリエチレン製であり、保存中にK, Mgなどの溶出により生ずるコンタミの低いものを選定した。
- ④ 分析環境：ホットプレートにテフロンシートやドラフト内にペーパーを敷いて、汚染がないかどうか目視で確認できるようにしている。
- ⑤ 再現性の確認：二重測定とは別に、コンタミの程度と再現性を確認するため、残り1/2の検体のいくつかを同時分析している。なお、分析中の感度変動に対して、一連の分析後の標準液の測定値ができるだけ±5%以内になるように注意している。

(3) 起源推定の可能性

無機元素成分分析は、質量濃度中においては合計でも数%しか占めないが、起源の推定には有用とされる。例えば、石油燃焼指標としてV/MnやAs/Al、土壌や石炭燃焼指標としてPb/Alなどが、また各元素・イオン・炭素成分における相関分析などが提案されている。今回の結果においてもこのような指標の妥当性を試みたが、採取期間中において、日平均値 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えたのは4日しかなかったせいもあり、特徴を把握するには至らなかった。以下に3月の結果を図示する。

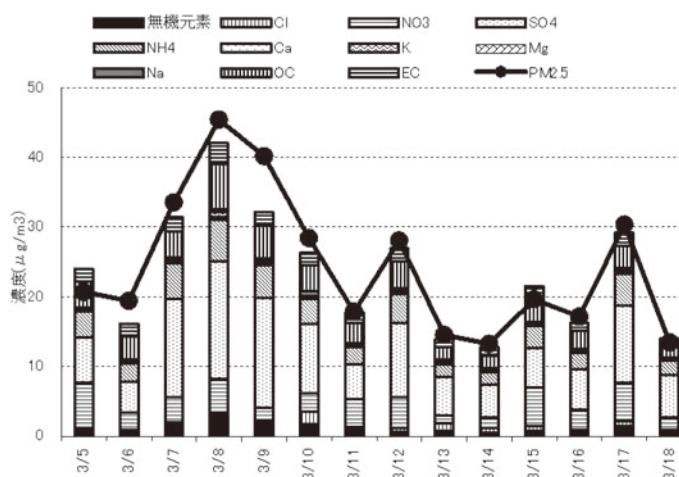


図1 PM2.5及びイオン成分の経日変化

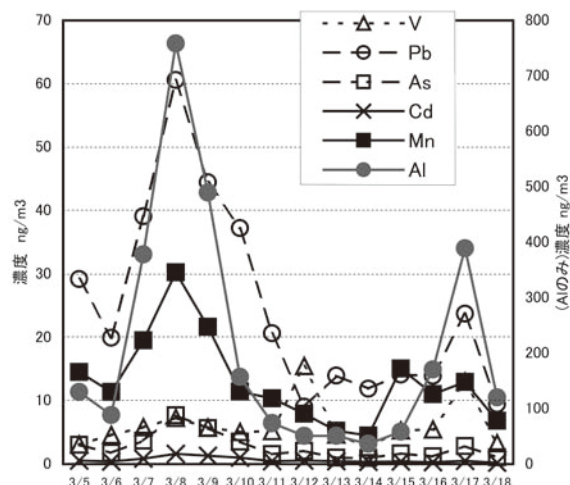


図2 無機元素成分の経日変化