

# 遠賀川におけるアルキルフェノール類の実態調査

武富 眞、奥村裕司、一田謙一、門上希和夫、鈴木 學  
 第28回九州衛生環境技術協議会水質分科会（宮崎市）  
 平成14年10月

## 1 はじめに

外因性内分泌攪乱物質（以下環境ホルモン）による環境汚染が問題となり、様々な機関（環境省、国土交通省、厚生労働省）で実態調査が進められている。今回、アクア研究センターは環境ホルモンの中で界面活性剤やプラスチックの原材料として使用され、ホルモン作用があると言われるアルキルフェノール類の調査を本市西部に流れる遠賀川で行ったので報告する。

## 2 調査内容及び分析方法

### 2.1 調査対象物質

調査対象物質は、環境庁の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」と厚生労働省の「水道水源における有害化学物質等、監視情報ネットワーク整備事業、一斉測定調査対象項目」並びに「内分泌攪乱化学物質の水道水からの暴露等に関する調査研究」で対象となったアルキルフェノール類とした。

（表1参照）

### 2.2 調査地点及び時期

調査は平成13年8月から翌年の7月まで、図1に示す遠賀川の本流・支流10カ所で行い、採水は流況が安定した日に行った。

### 2.3 分析方法及び分析条件

アルキルフェノール類の分析は、環境庁水質保全局水質管理課が作成した「外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル」の固相抽出、エチル化誘導体化・GC-MS法で行った。表2にその分析条件を示した。

### 2.4 検量線の作成及び試料の定量

1 µg/ml 濃度の混合標準液（NPは2 µg/ml）を0~100 µl の範囲で段階的に取り検量線試料液とした。

実試料の定量は、表1に示した定量イオンを用い、対象物質と内標準物質のピーク面積比から検量線で求めた。

## 3 結果と考察

### 3.1 分析精度と検出下限値

検量線の最少濃度 {各 5ng/ml (NPのみ 10ng/ml)} 付近の分析精度 (CV 値) と回収率は、CV 値が 2.2~15.3%、回収率が 44~92% であった。

検出下限値は、ブランク濃度や全操作（抽出・濃縮・反応）の回収率等を考慮して各 10ng/L (NPは20ng/L) とした。

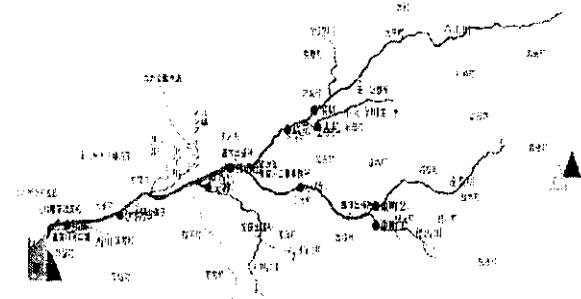


図1 遠賀川調査地点

表1 対象物質及び定量イオンと確認イオン

対象物質	定量イオン	確認イオン
2-tert-ブチルフェノール	163	178
2-s-ブチルフェノール	178	149
3-tert-ブチルフェノール	163	178
4-tert-ブチルフェノール	163	178
4-s-ブチルフェノール	178	149
4-n-ブチルフェノール	107	178
4-n-ペンチルフェノール	192	135
α-ナフトール	172	144
β-ナフトール	172	144
4-n-ヘキシルフェノール	206	135
o-フェニルフェノール	198	170
4-tert-オクチルフェノール	163	135
4-n-ヘプチルフェノール	220	135
ノニルフェノール	177	
p-フェニルフェノール	198	170
4-n-オクチルフェノール	234	135
4-n-ノニルフェノール	135	248
ビスフェノール-A	269	284
アセナフェン-d10(内標)	164	
フェナンスレン-d10(内標)	188	
フレオランテン-d10(内標)	212	

表2 装置の分析条件

GC条件	
カラム	DB5-MS 0.25mm × 30m × 0.25 µm
カラム温度	60°C 1分→15°C/分→300°C 5分
注入口温度	280°C
注入方法	スプリットレス パージ時間1.5分
注入量	2 µL
キャリアガス	Heガス 1.5ml/分
MS条件	
イオン源温度	230°C
イオン化法	EI法
検出モード	SIM法

### 3.2 実態調査の結果

調査期間中1回以上検出されたアルキルフェノール類は、2-sec-ブチルフェノール(以下2-s-BP)、4-n-ニルフェノール(以下4-n-NP)、4-t-オクチルフェノール(以下4-t-OP)、ニルフェノール(以下NP)、ビスフェノールA(以下BPA)の計5種類で、その他のアルキルフェノール類は、全て検出下限値以下であった。表3に各アルキルフェノール類の検出状況を示すが、検出されたアルキルフェノール類の濃度は、環境省、国土交通省などが行った河川のアルキルフェノール類の調査結果と比べて低い値であった。

#### 3.2.1 NPの検出状況

NPの検出状況は、検出頻度が低い地点はあるもののほぼ全ての調査地点で検出され、中流域で最高濃度(0.20 $\mu$ g/L)が検出された。流域内の検出状況を見るとNPは人口密集地内を流れる中流域で高くなる傾向を示したが、最下流域では逆にNP濃度が低下し、中流域の約1/2程度の濃度となった。

#### 3.2.2 BPAの検出状況

BPAはNPと同様に遠賀川全域から検出されたが、その検出パターンはNPと違って、特定の河川系が常に高く検出される特徴を示した。BPAが最も高く検出された地点は、遠賀川の下流域に流れ込む支流で、8回行った調査全てにおいて検出され、その平均濃度は0.145 $\mu$ g/L(最高濃度0.481 $\mu$ g/L)と他の調査地点より約5~10倍高い値を示した。そこで、BPAの高い原因を調査するため支流の詳細な調査を行ったところ、ある地域を境にBPA濃度が上昇することが分かり、この支流には特定の地域からのBPAの流入があることが推定された。

#### 3.2.3 その他の検出状況(4-t-OP、4-n-NP、2-s-BP)

優先してリスク評価に取り組む物質の1つとして示されている4-t-OPは、中流域と下流域で2回(0.016 $\mu$ g/Lと0.041 $\mu$ g/L)検出されたが、国などが行った調査結果と比べて(ND~0.72 $\mu$ g/L)低いレベルであった。また、4-n-NPについては1回検出されたが、検出限界値を僅かに超える濃度レベルであった。一方、2-s-BPは遠賀川の中流、下流域の7地点で検出され、調査期間中の最高検出濃度は、0.096 $\mu$ g/Lであった。

## 4 まとめ

遠賀川におけるアルキルフェノール類の調査を行い18種類中、5種類のアルキルフェノール類が検出された。検出頻度が高かったアルキルフェノール類はNPとBPAで、ほぼ遠賀川全域から検出され、NPとBPAの汚染が広範囲であることが分かった。特にBPAについては詳細な調査から、特定の地域からのBPAの流入が推定され、遠賀川ではNPとBPAで汚染状況に地域差がみられた。

一方、アルキルフェノール類の季節的な変動は確認できなかったが、検出されたアルキルフェノール類の濃度は、国などが行った調査結果と比べて非常に低く、遠賀川におけるアルキルフェノール類の濃度は低いレベルであることが分かった。今回の調査結果が他の調査結果と比べて低い理由は、近年、業界によるアルキルフェノール類の使用自粛が背景にあるものと思われる。

表3 遠賀川流域におけるアルキルフェノール類の検出濃度と検出頻度

物質名	検出範囲( $\mu$ g/L)	検出頻度
2-t-ブチルフェノール	ND	0/80
2-s-ブチルフェノール	ND~0.096	9/80
3-t-ブチルフェノール	ND	0/80
4-t-ブチルフェノール	ND	0/80
4-s-ブチルフェノール	ND	0/80
4-n-ブチルフェノール	ND	0/80
4-n-ペンチルフェノール	ND	0/80
$\alpha$ -ナフトール	ND	0/80
$\beta$ -ナフトール	ND	0/80
4-n-ヘキシルフェノール	ND	0/80
O-フェニルフェノール	ND	0/80
4-t-オクチルフェノール	ND~0.041	2/80
4-n-ヘプチルフェノール	ND	0/80
ニルフェノール	ND~0.198	44/80
P-フェニルフェノール	ND	0/80
4-n-オクチルフェノール	ND	0/80
4-n-ニルフェノール	ND~0.018	1/80
ビスフェノール-A	ND~0.481	52/80

# 下水二次処理水の工業用水化に関する研究 —逆浸透膜に供給する原水前処理方法の検討—

岡山安幸、下原悦子、門上希和夫、鈴木學

神代和幸（北九州市保健福祉局）

第39回下水道研究発表会（名古屋市）

平成14年7月

## 1 はじめに

北九州市における下水処理水は、浄化センターに隣接する工場等で一部が再利用されているものの、その大部分は公共用水域へ排出されているのが現状である。そこで本市では、下水処理水の再利用を促進するため、逆浸透膜処理による工業用水への活用研究を平成10年から行い成果を本研究会で発表してきた。

これまでに逆浸透膜に供給する原水の前処理方法として、凝集+二段砂ろ過、凝集+UF膜、凝集+中空糸型MF膜の検討を行ってきたが、今回は、前処理MF膜として浸漬型及び内圧型のセラミック膜を用い、凝集+MF膜+RO膜処理についての検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### (1) 実験装置

実験は、本市皇后崎浄化センターに設置したパイロットプラントにより、第二処理施設の二次処理水を原水として使用した。なお前処理方式の概要を図1および2に示す。また、使用した膜の性状及び仕様は、表1のとおりである。

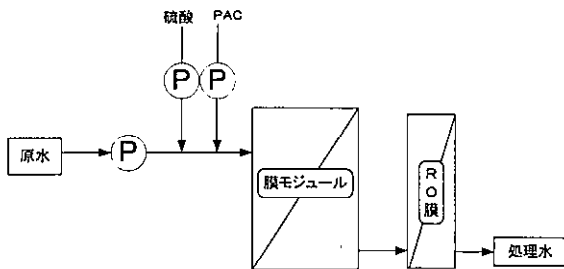


図1 内圧型 MF 膜処理フロー

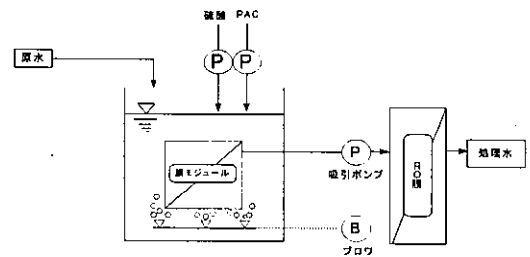


図2 浸漬型 MF 膜処理フロー

表1 装置仕様

装置名		仕様
前処理 MF膜	浸漬型	チューブ型セラミック膜 (膜面積 6.9m <sup>2</sup> )
	内圧型	モリス型セラミック膜 (膜面積 2.45m <sup>2</sup> )
RO膜処理	装置	日東電工製 RUN-5A
	RO膜	日東電工製カ <sup>1</sup> イ <sup>1</sup> 型 ES-10 (膜面積 1.8m <sup>2</sup> )

表2 実験条件

実験項目	実験条件	
前処理	処理水量	2.0~3.6 L/分
	PAC 注入量	2~3 mg/l(as Al)
	次亜塩素酸注入量	0~10 mg/l
	透過流束	0.41~3.0 m <sup>3</sup> /日
RO膜処理	入口圧	7.0 kg-f/cm <sup>2</sup>
	回収率	70%
	透過流束	0.40~0.95 m <sup>3</sup> /日

### (2) 実験条件及び実験内容

本実験では、前処理水の処理目標をFI値4以下、RO膜処理の目標値を電気伝導率40mS/m以下及び塩素イオン15mg/L以下と設定し、表2の実験条件下で以下の実験を行った。前処理については、ろ過圧力及び透過係数等から目標値を満足するための運転条件を求め、RO膜処理については、得られた前処理水

を用いて、処理効率及び性能について検討した。  
 なお、実験期間は、浸漬型 MF 膜が平成 12 年 10 月から 12 月まで、内圧型 MF 膜は平成 13 年 5 月から 12 月まで、RO 部は同一膜を使用した。

### 3 実験結果と考察

#### (1) ろ過圧力及び透過係数

図 3 に浸漬型 MF 膜のろ過圧力及び内圧型 MF 膜の膜間差圧、また図 4 に各々の透過係数を示す。  
 浸漬型 MF 膜のろ過圧力は、処理開始（処理水量 2l/分）から 30 日目までは  $0.1\text{kgf/cm}^2$  以下で安定した状態を示し、その後徐々に上昇する傾向を示した。また、透過係数は、処理開始時から 30 日以上平均  $8\text{m/日/kgf/cm}^2$  で推移していたが、ろ過圧力と同様に漸次低下する傾向を示した。その結果、浸漬型 MF 膜では透過流束  $0.42\text{m/日}$  程度で安定した処理効率を示し、3 ヶ月以上は薬品洗浄なしでの連続運転が可能であった。

一方、内圧型 MF 膜では、膜間差圧が  $1.0\text{kgf/cm}^2$  に達した時点で薬品洗浄を行う条件で実験を行った。処理開始後は比較的低い差圧で推移したが、その後急激に上昇し処理 50 日目で  $1.0\text{kgf/cm}^2$  を超えた。クエン酸及び次亜塩による薬品洗浄後、膜間差圧は  $0.5\text{kgf/cm}^2$  以下まで回復したが、直後から上昇を始め薬洗 30 日後にはほぼ  $1.0\text{kgf/cm}^2$  を示した。また、透過係数については、開始当初は変動が激しいものの平均  $10\text{m/日/kgf/cm}^2$  と高い効率を有していたが、その後低下が見られ、薬品洗浄後も一時的には回復するが、持続性は得られなかった。以上の結果から内圧型 MF 膜では定期的な薬品洗浄を実施しないと膜間差圧が上昇するなど、操作性を比較すると浸漬型 MF 膜の方が優れていた。

#### (2) FI 値

各 MF 膜による前処理水の FI 値を図 5 に示す。  
 両タイプとも概ね、目標値としている 4 以下を満足し、安定した処理状況であったが、浸漬型 MF 膜では処理経過に伴い漸次低下する傾向を示した。これは、ろ過圧力の上昇や透過係数の低下からも推察されるように、膜面の閉塞によりろ過性能が低下したものと考えられる。

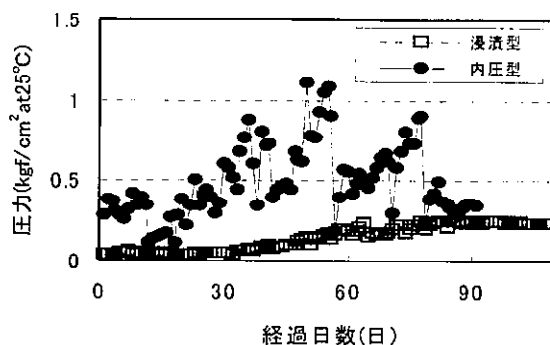


図 3 膜間差圧の比較

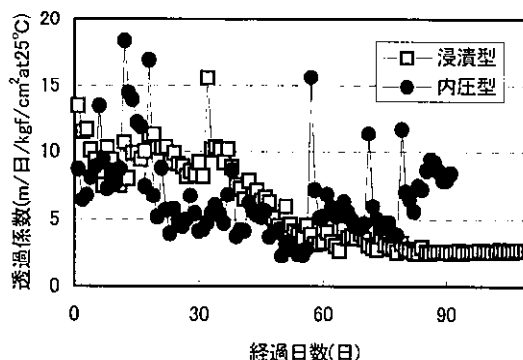


図 4 透過係数の比較

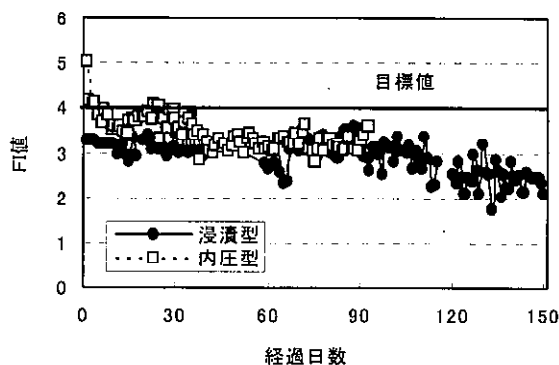


図 5 FI 値の変化

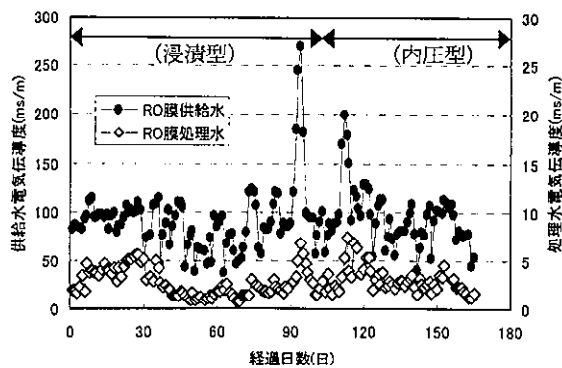


図 6 RO 膜処理における電気伝導度の除去状況

一方、内圧型MF膜では、セラミック膜孔径、PAC注入量や逆洗頻度等の運転条件検討が原因で、処理開始後30日までは、一時的にFI値4を超えることがあったが、条件設定後は3~4の間で安定した処理性能を示した。以上の結果から両膜ともほぼFI値4以下を示すことから前処理として十分適用できると考えられる。

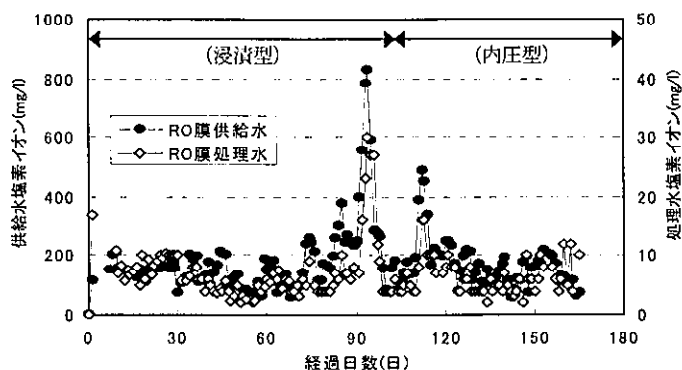


図7 RO膜処理における塩素イオンの除去状況

### (3) RO膜処理の検討

RO膜処理において、目標値を設定している電気伝導度及び塩素イオンの処理状況を図6及び図7に示す。電気伝導度及び塩素イオンともに処理日数の経過に伴い除去率が徐々に低下する傾向を示した。特に、塩素イオンは供給水濃度が500mg/lを超える場合に目標値(15mg/l)を維持することが困難であった。従って、このように原水塩素イオン濃度が高いときの対策としては、運転圧力の増加と循環ラインの設置、または多段RO膜処理方式の採用等を検討する必要がある。また、RO膜供給水として、浸漬型または内圧型セラミックMF膜処理水を供給した結果、RO膜処理水の電気伝導度及び塩素イオンの除去性能に差はなかった。

### (4) 処理水水質

浸漬型と内圧型MF膜による前処理水の水質及びRO膜処理による最終処理水の水質を表3に示す。前処理水の水質において、内圧型前処理水は条件設定時の影響により濁度、BOD、SS等が若干高かった。また、RO膜処理による最終処理水の水質については、全ての項目において90%以上の除去率が得られ、良好な処理性能を示した。

## 4 まとめ

RO膜処理の前処理法として浸漬型及び内圧型セラミックMF膜処理について検討を行い、以下の結果が得られた。

- (1)浸漬型セラミックMF膜処理では3ヶ月以上薬品洗浄をすることなく、FI値4以下の処理水を安定かつ効率的に得ることができた。
- (2)内圧型セラミック膜処理は、浸漬型に比べ高い透過係数を有するが、1~2ヶ月間隔での定期的な薬品洗浄が必要であった。
- (3)浸漬型及び内圧型セラミックMF膜処理による前処理水はRO膜処理供給水として十分適用可能である。
- (4)両前処理膜を総合評価すると、浸漬型MF膜の方が優れていた。

今後は、これまでの結果に基づいて、前処理方法に関する総合評価を行い、100~200m<sup>3</sup>/日にスケールアップしたプラントへの適用性を検討する予定である。

表3 前処理水及びRO膜処理水の水質

項目	浸漬型MF前処理水 平均値(最小~最大)	内圧型MF前処理水 平均値(最小~最大)	RO処理水 平均値(最小~最大)
pH	7.5 (4.9~8.2)	7.1 (6.9~7.6)	6.3 (5.6~7.0)
濁度 (度)	ND (ND~ND)	0.5 (ND~1.0)	ND (ND~ND)
色度 (度)	8.4 (4.0~13)	9.6 (6.0~14)	ND (ND~ND)
電気伝導度 (ms/m)	91.9 (61.8~225)	98.3 (59.8~239)	3.1 (0.7~6.4)
塩素イオン (mg/l)	162 (89~570)	179 (74~620)	6 (2~14)
BOD (mg/l)	ND (ND~1.0)	3.5 (1.0~11)	ND (ND~ND)
COD (mg/l)	6.1 (2.7~11)	7.0 (5.0~9.6)	ND (ND~ND)
SS (mg/l)	ND (ND~1.0)	1 (ND~2)	ND (ND~ND)
T-N (mg/l)	14 (7.3~21)	11 (6.4~20)	1.1 (0.4~3.4)
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	1.8 (ND~16)	1.8 (ND~7.3)	ND (ND~0.3)
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	9.9 (1.7~17)	6.9 (3.1~10)	1.0 (0.3~3.1)
NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	0.82 (ND~4.9)	0.50 (ND~1.8)	0.02 (ND~0.20)
T-P (mg/l)	0.56 (ND~2.2)	0.20 (ND~1.1)	ND (ND~0.03)
大腸菌群数 (個/ml)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)

# メタン発酵による下水汚泥のエネルギー化研究 —嫌気性消化における前処理方法の検討—

仰木雅也、岡山安幸、下原悦子、鈴木學

神代和幸（北九州市保健福祉局）

第39回下水道研究発表会（名古屋市）

平成14年7月

## 1 はじめに

近年、下水道の普及や負荷増大に伴い、汚泥の発生量は増加の一途をたどっている。さらに、近い将来ディスポーザーの普及が予想されることから、増加する汚泥の処理・処分は重要な課題である。北九州市においては、汚泥の処理処分方法を直脱方式によるセメント原料化と都市ゴミとの混合焼却を主流として実施してきたが、発生汚泥量の増加による経済性や処理の安定性からその見直しが必要となっている。そこで、下水汚泥が固形分当り19kj/gのエネルギーを保有する資源であること、また衛生的安全性において嫌気性消化法が有効であることから、その効率的エネルギー化を目的として、特に嫌気性消化の前処理方法としてオゾン処理及び加温処理による汚泥の可溶化に関する実験をおこない、若干の知見を得たので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 装置及び試料

メタン発酵実験フロー及び実験装置の仕様を図-1及び表-1に示す。今回の実験において嫌気性消化の前処理と、嫌気性消化によるメタン発酵実験は共にバッチ実験にて行った。

実験装置は本市日明浄化センター内に設置し、汚泥は実施設から発生する重力濃縮汚泥及び浮上濃縮汚泥を

実際の発生比（2：1）にもとづいて混合し実験に供した。

### 2.2 実験条件

汚泥を可溶化するオゾン処理及びメタン発酵を行う嫌気性消化処理の実験条件を表-2に示す。

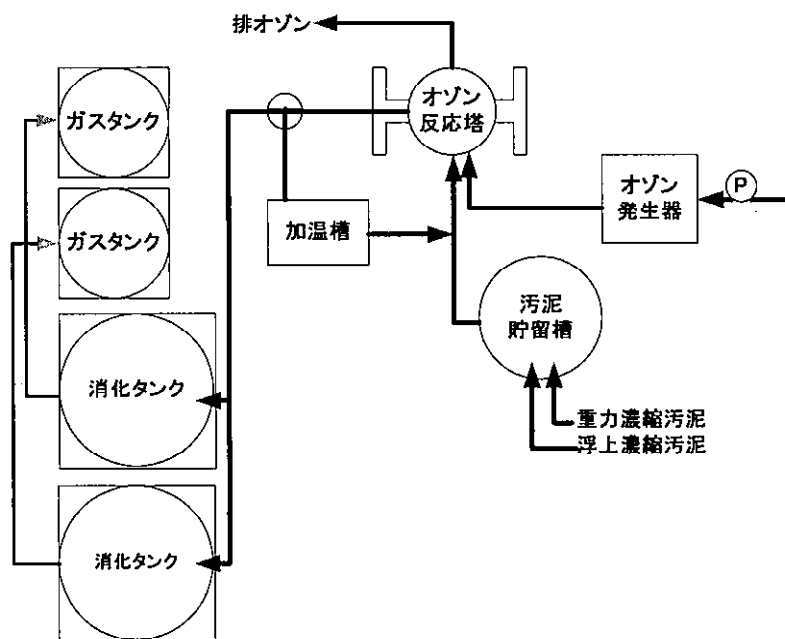


図 - 1 嫌気性消化の前処理実験フロー

表 - 1 実験装置仕様

装置名	装置仕様
オゾン反応塔	透明アクリル製 φ100mm×H1,000mm
オゾン発生器	日本オゾン(株)製 O-3-2
嫌気性消化装置	宮元製作所製 AF20-2 消化タンク容量 20L×2槽 ガスタンク容量 10L×2槽

前処理及び嫌気性消化実験について以下の項目について検討を行った。

(1) オゾン処理における最適注入量、処理時間の検討 (2)加温条件下におけるオゾン処理の相乗効果の検討 (3)嫌気性消化処理における、ガスの発生量と消化率等に関する検討  
嫌気性消化実験については、本実験装置の検定のため未前処理の汚泥のみで実施した。

### 2.3 測定項目

表 - 2 実験条件

実験項目	実験条件
オゾン処理 加温処理	処理汚泥量：6~7L (重力：浮上=2：1) O <sub>3</sub> 注入量：1~90mg/g-SS 処理時間：0~5時間 処理温度：12~40℃
界面活性剤処理	使用界面活性剤：Tween80 添加量：0~200ppm 処理時間：0~2時間 攪拌速度：100rpm
嫌気性消化処理	投入汚泥量：150 (重力：浮上=2：1) 消化温度：40℃ 消化日数：最大80日 種汚泥量：2L (消化汚泥)

汚泥中の強熱減量 (VS) 当りの発熱量は性状や種類に左右されずほぼ一定であることから、下水汚泥の保有エネルギーは、含有する VS 量で決定される。エネルギー化を目的とする本研究においては固形分 (TS)、強熱減量、TOC、DOC を中心に測定し指標とした。各項目の増加率については初期濃度を基準として算出し、各項目の測定方法は下水試験方法に準じた。

## 3 結果と考察

### 3.1 オゾン処理による汚泥の可溶性

オゾン処理の目的は嫌気性消化の前処理として消化効率が低い余剰汚泥 (菌体) の部分破壊を生じさせることにある。

オゾン処理はディフューザー方式を採用していることから、試料汚泥の TS 量が処理効率を大きく左右した。結果として図-2 にオゾン供給量に対する溶解性物質の増加率を、図-3 に DOC の増加率を示す。

溶解性物質および DOC はオゾン注入量及び処理時間に比例して増加していた。溶解性物質と DOC の増加率や経済性を考慮してオゾン注入量 70mg/g-TS 程度で処理時間は3時間程度で十分な可溶化が促進されると判断した。

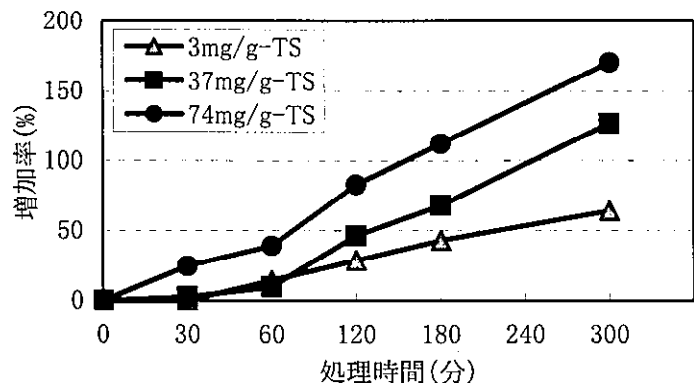


図 - 2 オゾン処理による溶解性物質の増加率

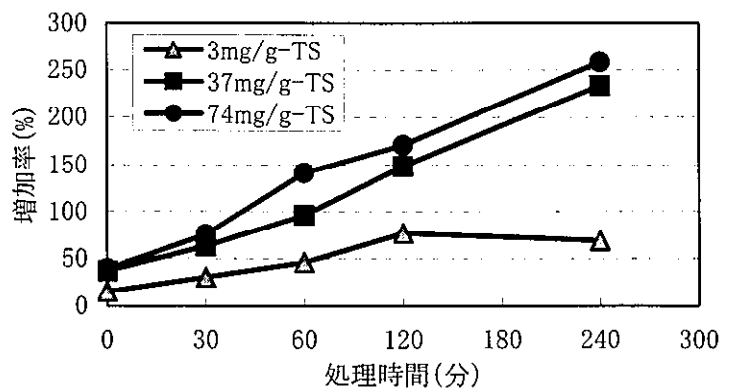


図 - 3 オゾン処理による DOC の増加率

### 3.2 加温によるオゾン処理の効率化

オゾンの分解能は一般に温度が高いほど促進される為、汚泥を加温条件下でオゾン処理実験を行った。結果として図-4 に加温温度 40℃での溶解性物質の増加率、図-5 に DOC の増加率を示す。溶解性物質は加温するだけでも可溶化は促進された。また、オゾン処理との組み合わせにおいて溶解性物質の増加率は加温単独処理よりも顕著ではなかった。一方、DOC はオゾン処理との組み合わせにより、オゾン処理単独よりも約 3 倍程度の増加率を示し、加温との組み合わせが有効であることが確認された。

### 3.3 嫌気性消化実験

下水処理場における嫌気性消化処理は消化が進行した槽へ汚泥を投入する為、消化日数 40 日で 60~70% の消化率を得ることができる。しかし、下水処理場から発生する、消化槽への投入汚泥発生比に混合した汚泥を用いたブランクテストでは、消化率 60% 以上に達する為には 50 日以上 の消化日数を要することが明らかになった。

## 4 まとめ

嫌気性消化の前処理として実験を行い次の知見を得た。

- (1) オゾン処理では、処理時間が長いほど可溶化は促進されるが、経済性を考慮すると、オゾン注入量 70mg/g-TS 程度、処理時間は 3 時間程度で十分であると考えられる。
- (2) 加温条件下でのオゾン処理はオゾン単独処理よりも約 3 倍程度の DOC の増加を示し、相乗硬化が得られ、前処理法として加温条件下でのオゾン処理が有効であることが確認できた。

今後はさらに可溶化効率を向上させるため、溶菌化作用のある界面活性剤との併用による前処理方法を検討するとともに、前処理した汚泥による嫌気性消化効率について検討する予定である。

なお、本研究は文部科学省生活者ニーズ対応研究「都市ゴミの高付加価値資源化による生活排水・廃棄物処理システムの構築」プロジェクトの一部であることを付け加える。

参考文献：「余剰汚泥の可溶化および嫌気性消化に及ぼす前処理の影響」汪 群慧，廃棄物学会論文誌，Vol6，No4

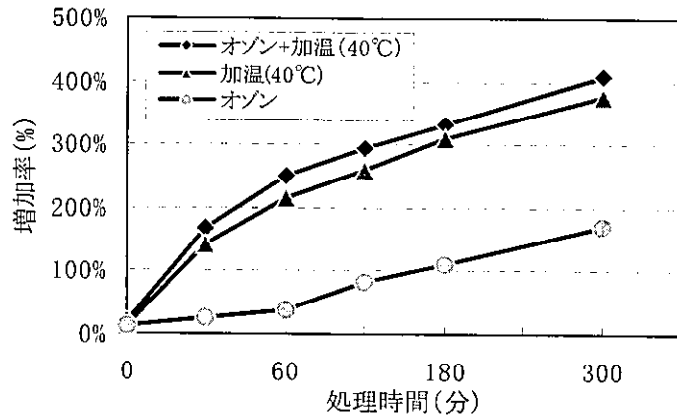


図-4 前処理法の違いによる溶解性物質の増加率

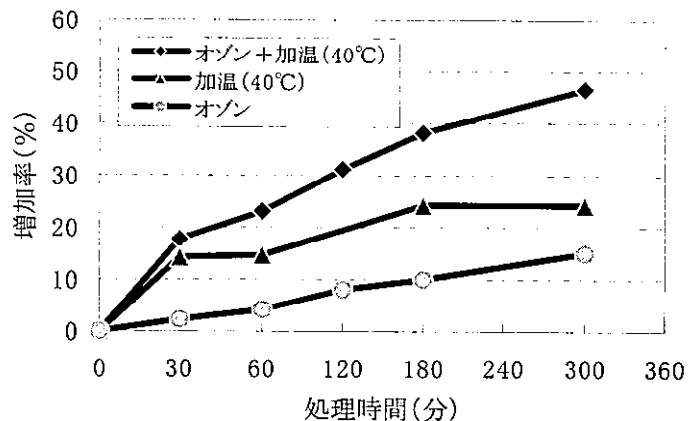


図-5 前処理法の違いによる DOC の増加率



## 2. 論文・報告書

## Catalytic Photodegradation of Endocrine Disrupting Chemicals Using Titanium Dioxide Photoconductor Thin Film

T. Tanizaki,<sup>1</sup> K. Kadokami,<sup>1</sup> and R. Shinohara<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kitakyushu City Institute of Environment Sciences

<sup>2</sup> Faculty of Environmental and Symbiotic Sciences, Prefectural University of Kumamoto

*Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol.68,732-739(2002)

TiO<sub>2</sub> photocatalyst was used in the removal of endocrine disrupting chemicals including alkylphenols (4-n-amyphenol, 4-n-hexylphenol, 4-n-heptylphenol, 4-n-octylphenol, 4-n-nonylphenol, 4-tert-octylphenol), bisphenol-A, POPs ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, HCB), and estradiols (17- $\beta$ -estradiol, estrone, ethynylestradiol) in water. When the surface of a nanostructure TiO<sub>2</sub> thin film immobilized on quartz beads by an advanced sol-gel method was irradiated by a black light (max 359nm in wavelength, 1.4mW/cm<sup>2</sup>), almost all of the compounds employed for this study were decomposed. Our results suggest the possibility of constructing a cleaning system for environmental water containing endocrine disrupting chemicals using a TiO<sub>2</sub> photocatalyst irradiated by a moderate UV-light source such as sunlight.

## THERMO-DESORPTION ANALYSIS OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS IN FLUE GAS

Takahiko Matsueda<sup>1)</sup>, Yoshifumi Hanada<sup>2)</sup>, Yuan Yao<sup>3)</sup>, Teiji Tanizaki<sup>2)</sup>, Takeshi Kuroiwa<sup>3)</sup>, Makoto Moriguchi<sup>4)</sup>, Kazuhiro Tobiishi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Fukuoka Institute of Health and Environmental Science,

<sup>2)</sup> Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences,

<sup>3)</sup> Kyushu Techno Research INC.,

<sup>4)</sup> SBC Techno Research Kyushu Corporation

*Organohalogen Compounds*, vol.65, 234-238 (2002).

Recently, many industrialised countries have set emission limits for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and coplanar polychlorinated biphenyl (Co-PCBs) in waste incinerators. For example, the Japanese emission limit is 0.1 ng toxic equivalent quantity (TEQ)/Nm<sup>3</sup>. However, the methods for determining emission values are very expensive and time consuming. Therefore a simple and rapid method, preferably an on-line analysing method<sup>1,2</sup>, is required. However, such a method is still in a rather experimental development stage. We have been reported that the PCDFs isomers are useful indicators for predicting TEQ in flue gas. To apply these findings for rapid analysis, in the present study we investigated a novel technique for measuring TEQ by means of a thermo desorption method.

### 超音速分子ジェット分光法によるダイオキシン等の分析に適した前処理技術の開発

花田喜文、谷崎定二、松枝隆彦<sup>1)</sup>、石黒靖尚<sup>1)</sup>、姚元<sup>2)</sup>、黒岩 猛<sup>2)</sup>、森口 誠<sup>3)</sup>、今坂藤太郎<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>福岡県保健環境研究所、<sup>2)</sup>九州テクノロジー、<sup>3)</sup>SBCテクノロジー、<sup>4)</sup>九州大学工学部  
経済産業省：地域コンソーシアム研究開発事業最終報告書「ダイオキシンのオンライン・リアルタイム計測技術開発（平成12～14年度）」、平成15年3月

排ガス中のダイオキシン類をオンライン・リアルタイム計測するため、超音速分子ジェット多光子イオン化質量分析装置(REMPI)に連結可能な排ガス採取法、前処理法・濃縮及び分析装置への導入技術等を検討した。また、排ガス中のダイオキシン類同属体濃度と毒性等価量(TEQ)との相関解析を行い、PCDF異性体濃度よりTEQを高精度に推定できることを確認した。排ガスはTenax-TAカラムに捕集濃縮し、加熱脱着及びクライオフォーカスを応用し検出器へ導入可能で

あった。この方法を焼却施設の排ガス分析に応用し、公定法による測定結果と比較検討した結果、本法による測定結果は公定法とよく一致した。本法は2～3時間に1回の濃度測定が可能であり、従来法の2～4週間と比較して分析時間を大幅に短縮できた。

#### チタン廃棄物を利用した光触媒用酸化チタン製造技術の開発

谷崎定二

経済産業省「即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業」報告書

酸化チタン光触媒は、太陽光に含まれる程度の紫外光が照射されると、表面に化学的な活性種を生じ、バルクから拡散してきた有害物質を低温で、効率良く分解することができる。また、セルフクリーニング機能も有しており、建築材料等に防汚・環境浄化機能を持たせることができる。

酸化チタンコーティング用ゾル溶液は現在、1Lあたり数万円程度で販売されており、同製品の普及の妨げとなっているが、これを安価に製造・販売するため、チタン鋼管の研磨くずから同コーティング溶液を調製する手法の開発を行なうとともに、同コーティング溶液の性能評価を行なった。酸化チタン光触媒に関する性能評価については、JIS化を目指した評価手法の標準化がすすめられており、付加価値を高めるために製品開発の段階で性能保証データを揃えることには、大きな意味がある。

評価項目は、(1) 同溶液に含まれるチタン濃度と金属不純物濃度の測定、(2) 同コーティング液により形成された薄膜のX線回折分析、(3) 同薄膜の悪臭物質に対する光分解能力の測定、の3点である。

報告書では、コーティング溶液調製方法についての検討内容及び性能評価手法と結果について記載している。

#### 全国における室内空气中化学物質の実態に関する研究

大和 康博, 梨田 実, 眞鍋 静子

大内 治朗, 上野 朋子 (保健福祉局生活衛生課)

化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究平成

13年度総括・分担研究報告書,

国立医薬品食品衛生研究所, pp.273-288, 2002

北九州市における家庭9住宅について実態調査を行った結果、建材、接着剤に起因するトルエン、キシレン等の物質は、指針値を超えなかったが、防虫剤に起因する *p*-1,4-ジクロロベンゼンが2家庭で指針値を超過した。その他、ナフタレン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、リモネン、酢酸エチル、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカン等について、高い濃度を示した家庭があった。

## Environmental Surveys of Toxic Chemicals in Aquatic Environments in Japan

Kiwao Kadokami, Toshikazu Hiraki, Taiji Jyotatsu  
Lakes & Reservoirs: Research and Management, 7, pp309-315 (2002)

The Law Concerning the Examination and Regulation of Manufacture etc. of Chemical Substances was enacted to prevent environmental pollution by chemical substances such as polychlorinated biphenyls-like chemicals in 1973. In response to the enactment of the law, the Environmental Agency Japan, the former organization of the Ministry of the Environment, began its successive environmental safety inspections including environmental survey for existing chemicals a year later. Until now, occurrence of about 800 kinds of chemical substances in the environment was examined, and 40 % of them were detected. Many substances that were suspected to pose the risk to human being have been regulated on the basis of the results of the environmental survey. At present, 5 environmental surveys on water, bottom sediment and aquatic organisms have been carried out by cooperation of the Ministry of the Environmental and all the local governments in Japan for collecting the information on contamination of chemicals in whole country. These surveys are useful not only to clarify the tendencies of change and difference of contamination of the chemicals in time and space, but also to find measures for reducing the risk of the chemical substances. Furthermore, those data obtained are very useful to understand the situation of environmental contamination by chemical substances in not only Japan but other industrial countries.

### 北九州市沿岸海域の化学物質汚染と生態リスク比

門上希和夫, 陣矢大介, 岩村幸美  
全国環境研究会誌, 27, pp187-194 (2002)

A study was carried out to elucidate the pollution by 285 chemicals in coastal waters around Kitakyushu City and estimate their effects on aquatic organisms. The total number of chemicals detected by the simultaneous analytical method was 180 out of 285 target chemicals, and the mean concentration of each location ranged from 0.24 to 15.8  $\mu\text{g/l}$ . Most of the chemicals detected at high concentrations were phthalates and the others were raw materials of chemical production. The most heavily polluted area among the survey areas was Dokai Bay around that many heavy industries and chemical factories are located. Therefore, the cause of the high concentrations probably is these factories and a sewage treatment plant. The risk of the detected chemicals to marine organisms was calculated by the quotient method; the division of a concentration by an end points such as a no-observed-effect concentration. Polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides contributed the most in the assessment. The quotient values that were obtained in Dokai Bay were as high as toxic effects are expected to occur. In order to remedy water quality for aquatic organisms, a high priority must be put on the reduction of the emission and consumption amounts of chemicals having a high ecological risk such as polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides.

### 表流水汚染のモニタリング、水系汚染の調査方法

門上希和夫  
地球環境調査計測事典, 第2巻, 陸域編2  
フジテクノシステム, 平成15年3月

表流水に含まれる微量化学物質のモニタリング手法の理論及び実際を解説し, 併せて微量化学物質及び重金属の一斉分析法を紹介した。

## ムラサキイガイ養殖による洞海湾浄化の試み

鬼塚剛, 柳哲夫 (九州大学応用力学研究所)

門谷茂 (香川大学農学部)

山田真知子, 上田直子, 鈴木學

海の研究, 11(3), pp.403-417 (2002)

現在、洞海湾で水質浄化の試みとして、ムラサキイガイの養殖を行うことが計画されている。そこで、海域浄化に必要な養殖量とその効果を定量的に把握するために、鉛直 2 次元の数値生態系モデルを用いて洞海湾における物質循環の再現を行い、ムラサキイガイ養殖の有無による湾内物質循環の違いを調べた。その結果、養殖量 1,000 トン以上で表層のクロロフィル a 量が減少、湾奥底層の溶存酸素濃度は増加し始め、10,000 トン養殖すれば赤潮防止に効果があり、貧酸素水塊の状態にも改善がみられることがわかった。10,000 トン養殖時に、ムラサキイガイによる植物プランクトン摂食量は基礎生産量のおよそ 2 割に達し、2 次生産量より大きい値であった。また、養殖しない場合と比較すると湾内有機物質濃度が 2.3 割程度減少していた。洞海湾では工場からの TN (溶存・懸濁態窒素総量) 負荷量が大きいため、ムラサキイガイ養殖による窒素除去効果は小さく、TN 負荷量の 2% ほどであった。洞海湾が国の定める TN 基準値を達成するためには、工場からの負荷量を削減しなければならないが、ムラサキイガイ養殖と負荷量削減の両方を組み合わせることで、より効果的に赤潮や貧酸素水塊の発生を防止できる。

## 過栄養海域(北九州市・洞海湾)における表層水中の細菌分布

多田邦尚, 森下政和, 門谷茂 (香川大学農学部)

濱田建一郎, 山田真知子

海と空, 78(1), pp.1-6 (2002)

過栄養海域(北九州市・洞海湾)における表層水中の細菌の分布について調査した。約 1 年間、湾内の 6 観測点においてほぼ毎月調査を行ったところ、細菌密度は  $0.60 \sim 4.4 \times 10^6 \text{ cell ml}^{-1}$  であり、湾奥部で湾口部よりも高かった。湾中央部および湾口部では、細菌密度と現場の表層水温あるいは植物プランクトン量との間に相関関係が認められた。一方、湾奥部では、細菌密度と現場の表層水温あるいは植物プランクトン量との間には相関関係が認められず、塩分との間に負の相関が認められた。このことは、湾奥部の細菌密度が工場排水中の人工有機物や河川由来の有機物に支配されている可能性を示唆している。洞海湾は全長がわずか 13km の小さな湾であるが、湾口部から湾中央部と湾奥部で細菌密度も、またその変動要因も異なっており、低次栄養段階の生物過程およびそれにまつわる物質循環は大きく異なることが考えられた。