

## Ⅲ 環境センターの事業概要

### 3. 発表業績一覧

## 1. 学会発表

### Temporal variation of elemental components of PM<sub>2.5</sub> along highway in a midsize city in northern Japan – non-snow-clad period to snow-clad period comparison

K. SAITOH, M. SHINOHARA<sup>\*1</sup>,  
K. SERA<sup>\*2</sup> and M. FUJIWARA<sup>\*1</sup>

European Aerosol Conference 2005,  
28 August – 2 September 2005, Ghent, Belgium

Atmospheric particulate matter (PM) has a variety of causes. It also has a variety of properties, and since those properties are ever changing, it is important to obtain high time-resolution chemical data in order to assess its behavior and characteristics. In the case of roadside PM in particular, since it is affected by the nature of the automobile traffic and the road conditions, these factors need to be studied together with high time-resolution chemical data when examining its behavior and characteristics. Consequently, we are performed at directly multi-elemental analysis by particle induced X-ray emission (PIXE) of hourly PM<sub>2.5</sub> spot sample on PTFE ultra-membrane filter-tape (HORIBA Ltd., roll type filter TFH-01) mounted in automated beta-ray absorption mass monitor, and studied the behaviour and characteristics of roadside PM<sub>2.5</sub>. Continuous measurement of PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and wind direction and velocity, were conducted along a highway at the centre of Akita City in northern Japan, from, 18 – 25 February (snow-clad period) and 23 – 30 October (non-snow-clad period) in 2004. For PM<sub>2.5</sub> spot samples of typical temporal variation pattern for PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>, *i.e.*, affected samples by the automobile traffic, elemental concentrations in the samples were determined by PIXE at Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association. In the hourly PM<sub>2.5</sub> spot samples during the snow-clad period, 22 elements were determined in total. Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe and Zn are the major

components. On the other hand, 23 elements, including As, are found in the non-snow-clad period. Dominant elements, *i.e.*, major components, of the non-snow-clad period were the same as the snow-clad period. Comparing the arithmetic means of major elemental concentrations in PM<sub>2.5</sub> for snow-clad and non-snow-clad period, Na, Cl, K and Zn are similar. However, Mg, Al, Si, S, Ca and Fe levels in the snow-clad period samples were 1.6 and 2.3 time higher than those in the non-snow-clad period samples, respectively. Temporal variation patterns of Si, S and Ca in the snow-clad period were different from those in the non-snow-clad period, but PM<sub>2.5</sub> pattern was similar. In the snow-clad period, patterns of Si, S and Ca were similar. On the other hand, in non-snow-clad period, those patterns were different.

<sup>\*1</sup>: Horiba Ltd., <sup>\*2</sup>: Cyclotron Research Center, Iwate Medical University.

### Size distribution and chemical composition of nano- to micrometer-size particles in roadside atmosphere

S. HASEGAWA<sup>\*1</sup>, A. FUSHIMI<sup>\*1</sup>,  
S. KOBAYASHI<sup>\*1</sup>, K. SAITOH,  
K. TANABE<sup>\*1</sup> and S. WAKAMATSU<sup>\*1</sup>

The 16<sup>th</sup> Regional Conference of Clean Air and  
Environment in Asian Pacific Area,  
2-4 August 2005, Tokyo, Japan.

Number concentration and size distribution of particles were measured with scanning mobility particle sizers (SMPS) at Ikegami-Shincho Crossing in Kawasaki City, Japan. Bimodal size distribution with modal size diameters around 20 nm and 60-80 nm was observed. Diurnal variation of number concentration smaller than 50 nm correlated with NO and NO<sub>x</sub> very well. The high concentration in the morning corresponded with the increase of traffic volume, whereas the decrease of the concentration seemed to be influenced by

meteorological conditions, such as wind speed and the height of mixing layer. The concentration level in the morning was inversely proportional to temperature and wind speed. Size-resolved chemical composition was also investigated by collecting on quartz-fiber filters, aluminum foils, and polycarbonate filters by low-pressure impactors (LPI). EC and OC were analyzed with DRI model 2001 carbon analyzer. IMPROVE protocol was used for the temperature and atmosphere conditions. The analyzer is capable to correct the pyrolysis of OC by both sample laser reflectance (LR) and transmittance (LT), however pyrolysis correction was not considered in this study because pyrolyzed OC would be overestimated for impaction sample. Organic compounds were analyzed by thermal desorption gas chromatograph / mass spectrometer (TD-GC/MS). A sample was desorbed by heating from 50°C to 450°C with 50°C /min and held at the temperature for 2 min in pure He atmosphere. Particle volatility was examined using a thermal denuder (Temp=250°C) coupled to a SMPS. Elements were analyzed by proton induced X-ray emission (PIXE) method. The peak of EC mass size distribution was present at 200-300 nm, which corresponded with diesel exhaust particles (DEP). Although EC mass concentration was very low in particles smaller than around 100 nm, the fraction of 700°C in 2% O<sub>2</sub> atmosphere was primary, whereas the fraction of 550°C in 2% O<sub>2</sub> atmosphere was primary in particles larger than 300nm. Meanwhile, from the particle volatility measurement, particles smaller than around 50 nm mainly consisted of species that volatilized below 250°C in air. OC fractions constituted up to 80% of total carbon in nanoparticles (28-56 nm in diameter). The total ion chromatogram (TIC) of TD-GC/MS showed that less volatile compounds (C23-) were dominant for nanoparticles. TIC of diesel exhaust and roadside nanoparticles was similar to that of lubricating oil. However, TIC of roadside nanoparticles was slightly less volatile compared with that of lubricating oil. In addition, Na, S, Si, Mg, Ca, K and Fe were detected in roadside nanoparticles. Some of these elements

might be contributed by lubricating oil. On the other hand, it can be considered that TIC for particles of 102-163 nm was contributed by fuel and lubricating oil of diesel engine vehicles.

\*<sup>1</sup>: National Institute for Environmental Studies

## 森吉山の樹氷に含まれている化学成分の特徴

齊藤勝美 世良耕一郎\*<sup>1</sup> 吉村啓司\*<sup>2</sup>,  
児玉 仁 永淵 修\*<sup>3</sup>

第12回 NMCC 共同利用研究成果発表会,  
2005年10月, 盛岡市

日本列島はアジア大陸の東縁の中緯度帯に位置していることから, 日本の大気環境は大陸から長距離輸送されてくる汚染物質に影響されている。特に, 冬季から春季にかけては, 自然起源あるいは人為起源の種々の汚染物質が大陸から長距離輸送されてくる。そこで, 冬季の季節風によって大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の評価を行うために, その影響を直接的に受けていると考えられる樹氷に着目し, 森吉山の樹氷と新雪に含まれている粒子の元素を粒子荷電励起 X 線 (PIXE) 法, 樹氷と新雪のイオン種をイオンクロマトグラフ法により分析した他, X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による粒子の形態観察と組成分析をした。その結果, 樹氷は大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を大きく受けていると示唆され, 北西アジアでの長距離輸送されてくる汚染物質の評価をする上で, 樹氷中の化学成分は重要な因子と考えられた。

\*<sup>1</sup>: 岩手医科大学サイクロトロフセンター,

\*<sup>2</sup>: 秋田大学工学資源学研究科, \*<sup>3</sup>: 千葉科学大学危機管理学部

## 二層式カーボンシリカゲルを用いた PCDDs /PCDFs と Co-PCBs の分離溶出

小林貴司, 木口 倫, 山本 泉\*<sup>1</sup>, 齊藤勝美

第14回環境化学討論会, 2005年6月, 大阪市

ダイオキシン類分析の前処理操作を迅速かつ精度良く行うために, 吸着特性の異なるカーボンシリカゲルを積層にしたカラムを用いて, PCDDs /PCDFs と Co-PCBs を分離溶出させる検討を行った。検討の結果, PCDDs /PCDFs と Co-PCBs を分離するための最適な展開溶媒はトルエン濃度20%のヘキサン溶液であり, その溶出量は40mlであった。また, カラム内に残存する分離後のPCDDs /PCDFs を溶出するために必要なトルエン量は60mlであった。実試料での評価のために, 河川底質および水田土壌の抽出液を20%トルエン/ヘキサンによる分画操作で処理し, ダイオキシン類分析の底質, 土壌マニュアルで記されている25%ジクロロメタン/ヘキサンによる分画操作での定量値と比較したが, 同様の結果であった。これらの結果から, ダイオキシン類の迅速な分画法として, 二層式カーボンシリカゲルを用いたPCDDs /PCDFs と Co-PCBs の分離溶出法が有用であることがわかった。

\*<sup>1</sup>: 中外テクノス株式会社

## 秋田県の河川底質中におけるダイオキシン類の組成の特徴

木口 倫      小林貴司      斉藤勝美  
小川信明\*<sup>1</sup>

日本分析化学会第54年会,  
2005年9月, 名古屋市

底質中におけるダイオキシン類の濃度組成の情報入手することは, ダイオキシン類による環境汚染の実態と挙動を明らかにするうえで重要な意味をもっている。そこで, 本県の主要3河川の米代川, 雄物川及び子吉川の上流から下流域(河口地点を含む)にかけて採取された底質中におけるダイオキシン類の濃度組成比の特徴について検討した。検討の結果, 3河川の中流域から河口地点にかけて採取されたダイオキ

シン類の組成比のパターンは, PCDDs では1,3,6,8-, 1,3,7,9-TetraCDD, HeptaCDD 及び OctaCDD が主体で, PCDFs では2,4,6,8/1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6-TetraCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF 及び OctaCDF が主体の特徴的なものであった。こうした組成比のパターンは, 過去に日本中の水田地域で使用されていたとされる除草剤のクロロニトロフェン(CNP)とペンタクロロフェノール(PCP)に不純物として含まれていたダイオキシン類の組成と極めてよく一致する。したがって, 3河川の中流域から河口地点におけるダイオキシン類は, 水田土壌, つまり農薬不純物に由来することが示唆された。一方, 3河川の上流域から採取された底質中におけるダイオキシン類の組成比のパターンは, HeptaCDD 及び OctaCDD が他に比べて高い組成比であった。こうした組成比のパターンは, 大気降下物の影響のみが主体と考えられる底質中でのダイオキシン類の組成比のパターンと類似する。したがって, 上流域の底質中におけるダイオキシン類は大気からの汚染の影響を受けているものと推察された。

\*<sup>1</sup>: 秋田大学工学資源学部

## 沿道大気中ナノ粒子の実態調査(2) 化学組成

伏見暁洋\*<sup>1</sup>, 斉藤勝美, 藤谷雄二\*<sup>1</sup>,  
長谷川就一\*<sup>1</sup>, 田邊 潔\*<sup>1</sup>, 小林伸治\*<sup>1</sup>

第22回エアロゾル科学・技術研究討論会,  
2005年7月, 堺市

沿道大気粒子中の有機/元素炭素(EC/OC)と有機化合物の組成を, ナノ粒子画分を含む粒径別に調べた。サンプル粒子は, 川崎市池上新町交差点において, 低圧多段分級インパクターを用いて採取した。EC/OCと有機化合物は, それぞれ熱分離炭素分析計及び加熱脱着(TD-)GC/MS法で分析した。ナノ粒子(粒径29-58nm)ではOCがTCの80%と大きな割合を占めており, ナノ粒子は揮発性成分を多く含むというこれまでの知見を支持する結果となった。TD-GC/MSによるトータルイオンクロマトグラ

ム (TIC) のパターンは粒径によって大きく異なっていた。ナノ粒子の TIC は C23 n-アルカンより高沸点の成分が支配的であり、潤滑油の TIC とよく似ているが、潤滑油よりも高沸点成分の割合が若干高い。

\*<sup>1</sup>: 国立環境研究所

## 秋の稲わら焼き期間における稲わら粉じんの元素組成特徴

斉藤勝美 世良耕一郎\*<sup>1</sup> 岩田吉弘\*<sup>2</sup>

第 22 回 PIXE シンポジウム,  
2005 年 11 月, 敦賀市

東北地方の稲作地域では、稲の刈り取り後の田圃で稲わらを焼却する風景がみられ、秋の風物詩になっている。稲わら焼却は晴天日の夕方から行われるため、稲わら焼却の煙（稲わら粉じん）は接地逆転層の形成により上層に拡散せずに地上 50~100m の大気空間を漂い、周辺地域の大気中浮遊粒子状物質（SPM）濃度を上昇させる。そこで、稲わら粉じんの特徴を元素組成と粒子形態の面から検討するため、稲わら焼却が行われる 10 月に、秋田市の市街地と住宅地域および秋田市近郊の農村地域を対象として 1 時間間隔で TSP を捕集し、粒子荷電動起 X 線（PIXE）法による多元素同時分析と X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）による形態観察と組成分析を行った。PIXE 法により TSP 中の元素分析を行った結果、主要元素から微量元素までの 26 元素が定量された。平成 8 年の 5~6 月にかけて行った非積雪期の結果（平均値）と比較すると、住宅地域と農村地域で Si の濃度が約 2 倍になっている他、K と Ca の濃度は若干高くなっているが、他の元素に違いはみられない。また、秋田市市街地では元素濃度に違いは認められない。元素の時系列変化をみると、住宅地域と農村地域では稲わら焼却の煙が大気空間を漂っている時間帯で、SPM 濃度の変化と Si, K, Ca の濃度変化は一致している。こうしたことから、稲わら焼却による煙、つまり稲わら粉じんは Si, K, Ca が主体と考えられる。また、

SEM-EDX による形態観察と組成分析では、シリコン主体の粒子が確認され、その形態は稲わらの断片又は断片の集合であった。

\*<sup>1</sup>: 岩手医科大学サイクロトロンセンター、

\*<sup>2</sup>: 秋田大学教育文化学部

## 八郎潟調整池におけるアナベナ属の増殖因子を用いた細胞数再現モデルの構築

佐藤信也 珍田尚俊 藤田賢一\*

第 40 回日本水環境学会年会  
2006 年 3 月 仙台市

アオコの形成は、藍藻類の増殖の段階と、これらが水面付近に集積する段階の二つのプロセスからなると考え、この第一段階である増殖のプロセスについて、藍藻類の一種であるアナベナ属の増殖特性に基づく細胞数再現モデルを構築した。増殖因子と考えられる温度、光、炭酸塩類及び硝酸イオン・リン酸イオンについては、すべての因子が整わなければ増殖しないことから、アナベナ属の細胞数を各因子の特性関数の積として表すこととした。各因子に関係する指標として、八郎潟調整池において平成 14 年及び平成 15 年夏季に約 7 日間隔で測定した細胞数、水温、pH、硝酸性窒素・リン酸態リン濃度の実測値及び日射量を用いることとし、既知の増殖特性に基づき関数形を仮定した。温度については、温度-光合成速度曲線に類似した指数関数を仮定し、光については、細胞数実測値と最も相関の高い前 6 日間積算日射量に比例するものと仮定し、炭酸塩類についてはアナベナ属が利用する炭酸水素イオンの濃度を 10 の pH 乗に比例すると仮定した。硝酸性窒素・リン酸態リン濃度及び滞留時間についても細胞数との相関を検討した結果、定数として取り扱うこととした。各関数の細部については、細胞数再現値と実測値との差の二乗和が最小となるように定数を定めた。この再現モデルの精度は、調査期間中のアナベナ属細胞数実測値 0~4,800 cells/0.1ml に対して確率誤差約 490 cells/0.1ml であった。

\* 秋田県北秋田地域振興局大館福祉環境部

## 天然素材から合成したリン回収材によるリン酸イオンの回収挙動

成田修司 珍田尚俊

第40回日本水環境学会年会  
2006年3月 仙台市

近年、富栄養化に伴うCODの増加や、アオコの発生等、閉鎖系水域の水質悪化が問題となっている。本県においても、同様の問題が深刻化し、それらを解決するための技術開発が求められている。本研究では、富栄養化の一つの原因と考えられるリンを回収するための吸着材を粉殻及び珪藻土などの天然素材と、リンと親和性の高いカルシウムとを複合化することによって合成した。合成したリン回収材と、それらとの比較のために製造した粉殻及び珪藻土の炭化物を用い、種々の濃度のリン酸イオン水溶液を用いてリン回収実験を行った結果、炭化物では比表面積の増加はみられたものの、リン酸イオンに対する回収能はみられなかった。一方、粉殻をカルシウム塩の懸濁溶液等に含浸した後、炭化処理を行うことによって、粉殻とカルシウムを複合化させたリン回収材では、リン回収能が発現した。さらに合成したリン回収材は、他の共存イオンが存在している溶液中においてもリン酸イオンのみを選択的にかつ迅速に回収することが可能であった。また、ク溶性試験の結果、一度回収したリンを100%溶出させることも明らかとなった。上記の粉殻とカルシウムを複合化させる合成方法は、珪藻土にも応用可能であった。

## 2. 他誌掲載論文

### PIXE法による石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの多元素同時分析

斉藤勝美 世良耕一郎<sup>\*1</sup>  
二ッ川章二<sup>\*2</sup> 北川政行<sup>\*3</sup>

RADIOISOTOPES, 54, 2005, 115-121.

石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの粒子荷電励起X線(PIXE)法による元素分析の確立を目的に、小型チャンバー等を用いてPd-carbon粉末を混入させたNIST標準物質(Urban Particulate Matter; SRM 1648)を石英繊維

繊維フィルター(Pallflex Fiber Filter, Model 2500 QAST, 47 mmΦ)上に捕集し、硝酸による簡便な化学的前処理を行い、フィルター上からのNIST標準物質の脱離状況と分析精度を検討した。フィルター試料からのNIST標準物質は、簡便な小型容器を用いた硝酸—マイクロウェーブ法によりほぼ完全に脱離していることが確認できた。PIXE分析による元素定量値は、NIST標準物質の認証値および参考値に対して70~110%で、概ね一致する結果が得られた。

<sup>\*1</sup>: 岩手医科大学サイクロトロンセンター,  
<sup>\*2</sup>: 日本アイソトープ協会滝沢研究所, <sup>\*3</sup>: ムラタ計測サービス(株)

### Loss of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls during Nitrogen Gas Blowdown Process for Ultra-trace Analysis

Osamu KIGUCHI, Takashi KOBAYASHI,  
Katsumi SAITOH and Nobuaki OGAWA<sup>\*1</sup>

Analytica Chimica Acta, 546, 2005, 102-111.

This study examined standard solutions to assess the influence of the gas flow rate and organic solvent type on losses caused by gas blowdown of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/DFs) and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs). Results obtained here will contribute to maintaining analytical method performance and system quality for PCDD/DFs and Co-PCBs analyses. An organic solvent (with 0.5 ml each of acetone, dichloromethane, n-hexane, and toluene), PCDD/DFs or Co-PCBs, and their <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labeled compounds were put separately into 10 ml pear-shaped flasks. The samples were blown to dryness at room temperature until the last trace of solvent disappeared. They were subsequently reconstituted in those flasks. Analyte recoveries were calculated by comparing blown samples to those that had not been blown. Recoveries of Co-PCBs were more affected than those of

PCDD/DFs when the gas flow rates were set at 203, 261, 332, and 456 ml/min. Losses of Co-PCBs were least at 203–332 ml/min. Regarding losses of PCDD/DFs and Co-PCBs, the toluene solution showed the least variation in recovery. An actual soil sample extract was also examined using optimized conditions for the gas flow rate and solvent types obtained by experiments in standard solutions. Thereby, the blowdown conditions gave quantitative recoveries of  $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled compounds in the sample extract.

\*<sup>1</sup>: Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

#### **Examination of Quantitative Accuracy of PIXE Analysis for Atmospheric Aerosol Particle Samples: PIXE Analysis of NIST Air Particulate on Filter Media**

Katsumi SAITOH and Koichiro SERA\*<sup>1</sup>

International Journal of PIXE, 15, 2005, 59-63.

In order to confirm accuracy of the direct analysis of filter samples containing atmospheric aerosol particles collected on a polycarbonate membrane filter by PIXE, we carried out PIXE analysis on a National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) air particulate on filter media (SRM 2783). For 16 elements with NIST certified values determined by PIXE analysis—Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb—quantitative values were 80–110% relative to NIST certified values except for Na, Al, Si and Ni. Quantitative values of Na, Al and Si were 140–170% relative to NIST certified values, which were all high, and Ni was 64%. One possible reason why the quantitative values of Na, Al and Si were higher than the NIST certified values could be the difference in the X-ray spectrum analysis method used.

\*<sup>1</sup>: Cyclotron Research Center, Iwate Medical University.

#### **Chemical Components in Rime on Mt. Moriyoshi in Northern Japan**

Katsumi SAITOH, Hitoshi KODAMA,  
Koichiro SERA\*<sup>1</sup>, Keiji YOSHIMURA\*<sup>2</sup>  
and Osamu NAGAFUCHI\*<sup>3</sup>

International Journal of PIXE, 15, 2005, 211-219.

In order to shed light on the long-range transport of atmospheric pollutants in the Northeast Asian regions, we studied the chemical components in rime and fresh surface snow on Mt. Moriyoshi (altitude: 1454 m), located on the Sea of Japan side of northern Honshu, Japan, near Northwest China and Southwest Russia. Rime and fresh surface snow samples were collected at Juhyou-Daira (near the summit; altitude: 1200 m) in February 2004. The pH range of rime samples was 4.2 – 4.9, and the electric conductivity (EC) range was 52 – 282  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . On the other hand, the pH range of snow samples was 4.5 – 4.9, and the EC range was 17 – 77  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . The elemental compositions, ionic species and particle shapes of these samples were determined and/or observed by PIXE, ion chromatography and SEM-EDX analysis. PIXE analysis of the rime and snow samples revealed 24 elements, of which Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti and Fe were found to be the major components. Comparing the determined values of rime and snow sample elements, rime samples were several times to several dozen times higher than snow samples for almost all the elements. For determined values of ionic species, rime samples were several times to several dozen times higher than snow samples. With the aid of SEM-EDX analysis, many small silicon-rich spherical particles were observed in the rime samples. Small silicon-rich spherical particles were also found in the snow samples. The existent forms of chemical components in rime will be an important factor when we consider the origin of air pollutants transported over long distances in the Northeast Asian regions.

\*<sup>1</sup>: Cyclotron Research Center, Iwate Medical University, \*<sup>2</sup>: Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, \*<sup>3</sup>: Faculty of Risk and Crisis management, Chiba Institute of Science.

### **On the Structure and Trace Elements in Hair from Mexican Infants from Different Historical Periods**

C. SOLIS\*<sup>1</sup>, J. CANETAS\*<sup>1</sup> and K. SAITOH

International Journal of PIXE, 15, 2005, 103-109.

In this study we compared the structure and trace elements contents of three kinds of hair samples from Mexican infants: pre-Columbian mummies, mummies from the relatively recent past (less than 200 years) and from a healthy living 6-year old boy. External and internal morphology was characterized by electron microscopy. Trace elements were determined by PIXE (broad proton beam and microprobe method). The three groups showed difference in structure and elemental content. Calcium-containing mineral inclusions were observed in mummy hair but not in modern hair. Also, a progressive enrichment with age was observed for elements such as Ca, Fe, Mn, and Pb, indicating a postmortem incorporation. Other elements, such as Zn, Cu, and Sr, less affected by post-mortem processes, were present at very similar levels, but still in a higher proportion relative to modern hair, preventing any possible relation to the individual's health.

\*<sup>1</sup>: Institute of Physic, National Autonomous University of Mexico.

### **Loss of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls during Vacuum Concentration for Ultra-trace Analysis**

Osamu KIGUCHI, Takashi KOBAYASHI, Katsumi SAITOH and Nobuaki OGAWA\*<sup>1</sup>

International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, 13, 2005, 22-27.

We investigated the effect of kinds of organic solvent on the losses of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/DFs), coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs), and their <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-labeled compounds during vacuum concentration. *n*-Hexane and toluene solutions containing the standards of those compounds were tested for the purpose. The kind of organic solvent has remarkable effect on the loss of <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-Co-PCBs from the standard solutions, while it has little or no effect on the losses of PCDD/DFs and <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/DFs from the standard solutions. The losses of lower chlorinated <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-Co-PCBs with *n*-hexane solution were greater than the loss of the compounds with toluene solution. The relative amounts of <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-Co-PCBs in the condensate solvent produced during the vacuum concentration show that those of the compounds with toluene solution were less than that of *n*-hexane solution. These results demonstrate that the minimization of loss of the compounds with *n*-hexane solution may be achieved by adding toluene before the vacuum concentration. We also examined the relationship between the relative amounts of Co-PCBs and <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-Co-PCBs in the condensate solvents and vapor pressures of those compounds. There was the difference in the regression line slopes of the relative amounts vs. in the vapor pressures between the *n*-hexane solution and toluene solution. This fact could be useful for the optimization of the vacuum concentration conditions in the convenient analytical methods.

\*<sup>1</sup>: Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

### **Pressurized Liquid Extraction of**



**Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins,  
Polychlorinated Dibenzofurans and  
Coplanar Polychlorinated Biphenyls from  
Contaminated Soil**

Osamu KIGUCHI, Takashi KOBAYASHI,  
Katsumi SAITOH and Nobuaki OGAWA\*<sup>1</sup>

Journal of Chromatography A, 1108,  
2006, 176- 182.

Extraction solvents for pressurized liquid extraction (PLE) to extract polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs), and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) from contaminated soil were investigated. The PCDD/PCDFs and Co-PCBs in Certified Reference Material: CRM 0422 (Forest soil) were extracted using toluene, *n*-hexane, acetone, acetone/toluene and acetone/*n*-hexane (1:1, v/v). Soxhlet extraction was the reference method. Results demonstrated that PLE using mixed solvents produced better analyte recoveries than did single solvents. However, those results were lower than those for Soxhlet extraction. Additional extraction cycles using mixed solvents achieved better recovery results. Mixed solvents and several extraction cycles were necessary for satisfactory extraction of more tightly bound PCDD/PCDFs and Co-PCBs from soil.

\*<sup>1</sup>: Faculty of Engineering and Resource Science,  
Akita University.

**Characterization of atmospheric aerosol  
particles in a mountainous region in  
northern Japan**

Katsumi SAITOH, Koichiro SERA\*<sup>1</sup>  
and Tadashi SHIRAI\*<sup>2</sup>

3<sup>rd</sup> International Symposium on Air Quality  
Management at Urban, regional and Global Scales,

Proceeding pp. 46-52, 2005, Istanbul, Turkey.

The purpose of this study is to clarify the chemical characterization of particulate matter (PM) in a mountainous region and examine the effect of atmospheric pollutants transported to Japan from Northeast Asian regions. Sampling of size-resolved airborne PM was carried out on the west side of Mt. Moriyoshi near the summit in northern Japan, from 1 – 16 February (winter period) and 7 – 19 July (summer period) in 2004. The concentrations of several elemental and ionic species in each size-resolved PM sample were determined by particle induced X-ray emission (PIXE) and ion chromatography analysis. From these results, in the winter period, it is suggested that soil and sea-salt particles of PM<sub>10</sub> to PM<sub>2.5</sub> size and ammonium sulfate particles, *i.e.*, secondary-formed particles of <PM<sub>1.0</sub>, have been transported to Japan from the continent. On the other hand, in the summer period, it is suggested that PM was formed from soil and sea-salt particles of >PM<sub>10</sub> to PM<sub>2.5</sub> size and secondary-formed particles of <PM<sub>1.0</sub>.

\*<sup>1</sup>: Cyclotron Research Center, Iwate Medical  
University, \*<sup>2</sup>: Tokyo Dylec Co., Ltd..

**Analysis Technique of Inorganic  
Composition for Collection of Particulate  
Matter on a new Type of Glass-plate with  
Cascade Impactor**

Katsumi SAITOH, Kazuyoshi ITAI\*<sup>1</sup>,  
Emiko KOGA\*<sup>2</sup> and Yukihiro SHIBATA\*<sup>2</sup>

4<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference,  
Proceeding pp. 361-362, 2005, Mumbai, India.

This study focuses on treatment techniques related to inorganic composition analysis of collected size-resolved PM (in the sense of PM of varying sizes) by ICP-MS and ion chromatography (IC) using the new glass-plate. Test analysis

samples of size-resolved PM were collected using a 3-stage NLAS impactor (Tokyo Dylec Co., Ltd., particle cut-size of stage is 10  $\mu\text{m}$ , 2.5  $\mu\text{m}$  and 1.0  $\mu\text{m}$  for a flow rate of 20 L/min) with a one-day sampling interval on the glass-plate (one set is two semicircular glass-plates) and a polycarbonate filter (back-up filter). Almost complete detachment of the collected samples from the glass-plate and back-up filter samples was achieved by 1% nitric acid and/or ultra pure water with 10 min of ultrasonication. Moreover, the accuracy of the ICP-MS analysis was confirmed by an analysis that used NIST air particulate on filter media (PM<sub>2.5</sub> on a polycarbonate filter). Characteristic inorganic composition data were obtained for each PM size, and it is believed to be possible to elucidate the behavior and major emission sources of PM by analyzing these data. The analysis results of ICP-MS for Na, Mg and Ca were almost the same as those of IC. Analysis results of NIST air particulate on filter media by ICP-MS were 70 – 100% of NIST certified and reference values, except for Al, Si, Ti and K. Therefore, obtaining highly accurate analysis data in a short time by combining collection of PM using the glass-plate with the simple method will lead to new developments in PM research.

\*<sup>1</sup>: Department of Hygiene and Preventive Medicine, Iwate Medical University School of Medicine, \*<sup>2</sup>: Yotsubishi Corporation.

## 森吉山の樹氷に含まれている化学成分の特徴

齊藤勝美 世良耕一郎\*<sup>1</sup> 吉村啓司\*<sup>2</sup>  
児玉 仁\*<sup>3</sup> 永淵 修\*<sup>4</sup>

NMCC 共同利用研究成果報文集,  
No.12 (2004), pp. 304-309, 2005.

日本列島はアジア大陸の東縁の中緯度帯に位置していることから、日本の大気環境は大陸から長距離輸送されてくる汚染物質に影響されて

いる。特に、冬季から春季にかけては、自然起源あるいは人為起源の種々の汚染物質が大陸から長距離輸送されてくる。そこで、冬季の季節風によって大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の評価を行うために、その影響を直接的に受けていると考えられる樹氷に着目し、森吉山の樹氷と新雪に含まれている粒子の元素を粒子荷電励起 X 線 (PIXE) 法、樹氷と新雪のイオン種をイオンクロマトグラフ法により分析した他、X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) による粒子の形態観察と組成分析も行った。樹氷と新雪から 24 元素が定量され、主要な元素は Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti および Fe であった。樹氷と新雪の元素濃度を比較すると、樹氷の方が新雪よりも数倍～数十倍高かった。主要イオン種は、樹氷、新雪とも同じく  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  で、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  の濃度は特に高かった。また、イオン種に関しても、樹氷の方が新雪よりも数倍高かった。SEM-EDX による形態観察と組成分析では、樹氷からシリコン主体の小球体が数多く観察された。新雪からも数は少ないもののシリコン主体の小球体が観察された。樹氷は、大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を大きく受けていると示唆され、北西アジアでの長距離輸送されてくる汚染物質の評価をする上で、樹氷中の化学成分は重要な因子と考えられた。

\*<sup>1</sup>: 岩手医科大学サイクロトロンセンター,  
\*<sup>2</sup>: 秋田大学工学資源学研究所, \*<sup>3</sup>: 千葉科学大学危機管理学部

## 低濃度フッ化物イオンの選択的分離回収技術の開発

氏家千栄子\* 成田修司 菅原勝康\*

ケミカルエンジニアリング, 50, No. 2, 2005, 42-45

2001 年の水質汚濁防止法の改正に伴い、工場排水中におけるフッ化物イオン濃度の排出基準は、15 mg/l から 8 mg/l に引き下げられた。従来のカルシウム凝集沈殿法等の除去方法では 10 mg/l が限界とされており、アルミニウム塩及び

イオン交換樹脂等の高次処理を組み合わせることによって、今後厳しくなる基準値に対応しようとしているのが現状である。しかしながら、高次処理プロセスは処理コストの増大という問題を内包しており、一次処理のみで基準を満足させ、汚泥を出さない新規回収材の開発が求められている。そこで本研究では、排水中のフッ化物イオンを吸着し、吸着したフッ化物イオンを再利用するための技術開発を目指して、新規フッ素吸着剤の開発を試みた。開発した新規吸着剤は、フッ化物イオンと親和性の高いチタンを原料としたゲル状フッ素吸着剤である。そのゲル状吸着剤を用いて吸着実験を行った結果、吸着挙動に及ぼす pH やフッ化物濃度の影響が明らかとなった。ゲル状吸着剤は、数 ppm レベルのフッ化物イオンを吸着可能であり、また多量の硝酸イオンや硫酸イオンが共存する中から選択的にフッ化物イオンを吸着することも明らかとなった。さらに、ゲル状吸着剤は、酸性から中性の領域でフッ化物イオンを吸着し、弱アルカリからアルカリ性の領域で脱着する特性も持ち合わせていた。

\* 秋田大学工学資源学部

秋田県健康環境センター年報

第1号 2005

---

発行日 平成19年 3月

発行所 秋田県健康環境センター

〒010-0874 秋田市千秋久保田町6-6

TEL (018)832-5005

FAX (018)832-5938

印刷所 有限会社 暁印刷

〒010-0914 秋田市保戸野千代田町7-31

TEL (018)863-3380