

(2) 大気環境係

調査研究名	研究の概要
<p>平成24年度化学物質環境実態調査(分析法開発調査:大気中の1,1-ジクロロエチレン)</p> <p>研究担当者:立野英嗣</p> <p>研究期間:平成23~24年度</p>	<p>【目的】 分析法開発調査は、化学物質環境実態調査対象候補物質について、物理化学的性状を把握するとともに、環境省が示す要求感度を満足する分析法の開発を目的とする。当所では、平成23年度に、主として家庭用ラップあるいは包装用フィルムの合成原料として用いられている1,1-ジクロロエチレンの大気中濃度の分析法について環境省から受託し、2年間にわたって検討を行い、平成24年度に分析法開発を完了した。</p> <p>【方法】 大気試料をステンレス製捕集容器(キャニスター)及びパッシブキャニスターサンプラーを用いて24時間の採取を行った。試料採取後のキャニスターは超高純度窒素を用いて約2気圧まで加圧し、ENTECH7100A自動試料濃縮装置を用いて低温濃縮・加熱脱離を行い、GC/MS-SIM法で定量した。また、内部標準物質としては、トルエン-d8の希釈ガスを用いた。</p> <p>◇試料濃縮装置の条件 モジュール1:ガラスビーズ、-150℃(Trap150mL/min)→10℃(脱離) モジュール2:TENAX TA、-35℃(Trap20mL/min)→180℃(脱離) モジュール3:シリカキャピラリーカラム</p> <p>◇GC/MSの条件 使用機器:HP7890A/HP5975CMSD 使用カラム:HP-1(内径0.32mm×長さ60m×膜厚1.0μm) カラム温度:35℃(10min保持)→5℃/min→100℃→15℃/min→220℃(7min保持) 注入口温度:220℃ インターフェース温度:200℃ 注入方法:全量注入 モニターイオン:1,1-ジクロロエチレン:定量用96、確認用61 トルエン-d8:98</p> <p>【結果及び考察】 本分析法による1,1-ジクロロエチレンの定量下限値は0.049μg/m³であり、環境省が示す要求感度1.8μg/m³の約1/40であった。 本分析法では、クロロメタン、ブロモメタン、クロロエタン、1,3-ジクロロプロパン、cis-及びtrans-1,3-ジクロロプロペンについても同時分析が可能である。 また、本分析法を用いて札幌市内で採取した大気試料を分析したが、1,1-ジクロロエチレンは検出されなかった。</p>
<p>平成24年度化学物質環境実態調査(初期環境調査:大気中のジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン)</p> <p>研究担当者:鈴木恵子</p> <p>研究期間:平成24年度</p>	<p>【目的】 初期環境調査は、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の促進に関する法律」(平成11年法律第86号)における指定化学物質の指定について検討が必要とされる物質、また、社会的要因から調査が必要とされる物質等の環境残留状況の把握を目的とする。平成24年度は大気中のジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタンの濃度測定について環境省から受託し、初期環境調査を行った。</p> <p>【方法】 ORBO-91(Sigma-Aldrich社製)を用いて大気試料を捕集する。試料採取後、捕集材に超高純度窒素5Lを通気し乾燥させた後に捕集材を取り出す。アセトン1mLを加えて抽出し、内部標準物質として¹³C-ブロモホルムを加え、GC/MS-SIM法で分析し、定量する。</p>

	<p>◇GC/MS の条件</p> <p>使用機器:HP6890/HP5973NMSD 使用カラム:J&W DB-624(内径 0.25mm×長さ 30m×膜厚 1.4 μm) カラム温度: 40℃→5℃/min→110℃→20℃/min→220℃(1.5min 保持) 注入口温度:240℃ インターフェース温度:240℃ 注入方法:スプリットレス モニターイオン: ジブromokロロメタン:定量用 129、確認用 127 ブromोजikロロメタン:定量用 85、確認用 129 ¹³C-ブromohホルム:内標準 174</p> <p>【結果】 札幌市内で採取した大気中のジブromokロロメタン及びブromोजikロロメタンの濃度は、それぞれ 1.8～5.4ng/m³、2.5～7.7 ng/m³であった。</p>																																																
<p>有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について (第Ⅱ型共同研究)</p> <p>研究担当者:吉田 勤</p> <p>研究期間:平成21～24年度</p>	<p>【目的】 ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をはじめとする有機フッ素化合物 (PFCs) は、有害性、残留性、生物蓄積性などを持つため、新たな残留性有機汚染物質 (POPs) として2009年にはストックホルム条約で規制が設けられた。そのため、我が国でもPFCs対策として、排出実態、環境実態及び環境動態等の状況を明らかにしていく必要があり、本調査研究では、大気中のPFCsの分析方法を検討し、札幌市における大気中濃度の測定を行った。</p> <p>【方法】 ハイボリウムエアサンプラーを使用して、石英ろ紙、PUFを組み合わせる方法で試料採取を行い、高速溶媒抽出を行い、クリーンアップ後内部標準を加え、LC/MS/MS-SRM(-)で分析した。衛生研究所の屋上を使用して実際の大気試料の採取を行い、濃度の測定を行った。</p> <p>【結果及び考察】 大気中のPFCs濃度の測定結果は次のとおりである。</p> <table border="0"> <tr> <td>PF4A</td><td>0.47</td> <td>PF10A</td><td>1.05</td> <td>PF18A</td><td>n. d.</td> <td>PF10S</td><td>n. d.</td> </tr> <tr> <td>PF5A</td><td>n. d.</td> <td>PF11A</td><td>6.5</td> <td>PF4S</td><td>n. d.</td> <td></td><td></td> </tr> <tr> <td>PF6A</td><td>0.62</td> <td>PF12A</td><td>0.1</td> <td>PF6S</td><td>n. d.</td> <td></td><td></td> </tr> <tr> <td>PF7A</td><td>n. d.</td> <td>PF13A</td><td>0.77</td> <td>PF7S</td><td>n. d.</td> <td></td><td></td> </tr> <tr> <td>PF8A</td><td>5.1</td> <td>PF14A</td><td>n. d.</td> <td>PF8S</td><td>0.17</td> <td></td><td></td> </tr> <tr> <td>PF9A</td><td>82</td> <td>PF16A</td><td>n. d.</td> <td>PF9S</td><td>n. d.</td> <td>(pg/m³)</td><td></td> </tr> </table> <p>※PFはペルフルオロの略、次の数字は炭素数、末尾のAはカルボン酸類、Sはスルホン酸類を指す。</p> <p>札幌市における大気中のPFCs濃度は、他都市と比べて低濃度であることが分かった。また、測定した有機フッ素化合物の中でペルフルオロノナン酸の濃度が最も高く、この傾向は当市の環境水における測定結果と一致した。</p>	PF4A	0.47	PF10A	1.05	PF18A	n. d.	PF10S	n. d.	PF5A	n. d.	PF11A	6.5	PF4S	n. d.			PF6A	0.62	PF12A	0.1	PF6S	n. d.			PF7A	n. d.	PF13A	0.77	PF7S	n. d.			PF8A	5.1	PF14A	n. d.	PF8S	0.17			PF9A	82	PF16A	n. d.	PF9S	n. d.	(pg/m ³)	
PF4A	0.47	PF10A	1.05	PF18A	n. d.	PF10S	n. d.																																										
PF5A	n. d.	PF11A	6.5	PF4S	n. d.																																												
PF6A	0.62	PF12A	0.1	PF6S	n. d.																																												
PF7A	n. d.	PF13A	0.77	PF7S	n. d.																																												
PF8A	5.1	PF14A	n. d.	PF8S	0.17																																												
PF9A	82	PF16A	n. d.	PF9S	n. d.	(pg/m ³)																																											
<p>酸性降下物に関する調査研究(1) 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会 第5次酸性雨全国調査</p> <p>研究担当者:恵花孝昭</p> <p>研究期間:平成21～24年度</p>	<p>【目的】 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会では、全国的な大気汚染実態を把握する目的で平成21年度から第5次酸性雨全国調査を実施しており、本調査研究に当所も参加している。平成24年度に得られたデータを用い、札幌市における湿性沈着の特徴について検討を行った。</p> <p>【方法】 調査地点は衛生研究所1地点、採取法はウェットオンリー(WO)法、採取期間は1週間で年間52回、分析はICP及びIC等を用いた。</p>																																																

	<p>【結果及び考察】</p> <p>平成 24 年度の夏期に月平均でpH5を超えたことはなかったが、8 月、9 月、11 月にpH5を超えた週があり、特徴としては陽イオン、陰イオン濃度が低く、電気伝導度(EC)も $10 \mu S/cm$ 以下と低く、逆に降水量は 50～100mm と多い傾向にあった。過去にも、平成 22 年8月にpH5.18、平成 23 年 7 月及び 9 月にもpH5を超えており、同様の特徴がみられている。pH の上昇は、台風が太平洋側を通過し、南方の湿った空気が前線沿いに流入することによって降水量が多くなる際にみられる。また、太平洋上は日本海側に比べ汚染源が非常に少ないため、雲粒の汚染が少ないことも一因と考えられる。</p>																				
<p>酸性降下物に関する調査研究(2)</p> <p>札幌市における湿性沈着の変遷(ろ過採取法による)</p> <p>研究担当者：恵花孝昭</p> <p>研究期間：平成21～24年度</p>	<p>【目的】</p> <p>札幌市では平成元年7年月から酸性降下物のモニタリング調査を開始しており、ろ過採取法による 24 年間のモニタリングデータを用い、本市における湿性沈着の特性について検討を行った。</p> <p>【方法】</p> <p>調査地点は、当初、芸術の森、中央、東、衛生研究所の 4 地点であったが、平成 17 年度からは衛生研究所 1 地点とした。採取法はろ過法で、平成 12 年からウェットオンリー法を併用しており、採取期間は 1 週間とした。測定イオンは、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、pH、EC、降水量の 11 項目、分析はICP 及びIC等を用いた。</p> <p>【結果及び考察】</p> <p>①pH は平成 11 年度を境に前期と後期に分けて比較しても、加重平均値に大差はなかった。②降水を酸化する成分である NO₃⁻ 沈着量は増加傾向にあり、非海塩由来 SO₄²⁻ は減少傾向にあった。NO₃⁻/nss-SO₄²⁻比は 0.6 以下であり、硫酸が酸化の主たる成分となっているが、硝酸の寄与の増加傾向は測定初期から続いている。③ 中和に寄与する成分は、測定初期は非海塩由来 Ca²⁺であったが、沈着量の減少に伴い NH₄⁺の寄与が増加していた。しかし、平成 13 年度を境に非海塩由来 Ca²⁺の沈着量が増加傾向となり、その寄与割合も増加している。</p>																				
<p>札幌市における大気中のフロン濃度について</p> <p>研究担当者：立野英嗣 鈴木恵子</p> <p>研究期間：平成 24 年度</p>	<p>【目的】</p> <p>特定フロン(CFC-11、CFC-12、CFC-113)は、成層圏オゾン層を破壊することからその製造が禁止され、新たに代替フロンが使用されるようになった。そこで、特定フロンのモニタリングに加えて、これら代替フロンの分析法を確立し、札幌市内における大気中濃度の把握を目的とした。</p> <p>【方法】</p> <p>フロン類の試料採取は、有害大気汚染物質モニタリングで使用するステンレス製容器(キャニスター)に大気試料を採取し、自動試料濃縮装置(ENTECH7100A)を用いて試料の濃縮を行い、GC/MS-SIM 法で分析を行った。標準ガスとしては、TO-14 に準拠して調製された混合標準ガス、内部標準物質としてはトルエン-d8 を使用した。また、代替フロン類の標準ガスは、高千穂化学工業(株)に依頼して調製を行った。</p> <p>【結果及び考察】</p> <p>特定フロン(CFC-11、CFC-12、CFC-113)濃度については、市内 4 地点で月 1 回の調査を行っており、測定結果は、次表のとおりである。</p> <p style="text-align: center;">平成 24 年度の特定フロン濃度 (単位:ppt)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>CFC-11</th> <th>CFC-12</th> <th>CFC-113</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>北 1 条局</td> <td>233～498</td> <td>514～611</td> <td>70～104</td> </tr> <tr> <td>南保健センター</td> <td>233～273</td> <td>537～708</td> <td>67～100</td> </tr> <tr> <td>西清掃事務所</td> <td>225～289</td> <td>518～679</td> <td>72～104</td> </tr> <tr> <td>篠路局</td> <td>241～281</td> <td>532～648</td> <td>67～92</td> </tr> </tbody> </table>		CFC-11	CFC-12	CFC-113	北 1 条局	233～498	514～611	70～104	南保健センター	233～273	537～708	67～100	西清掃事務所	225～289	518～679	72～104	篠路局	241～281	532～648	67～92
	CFC-11	CFC-12	CFC-113																		
北 1 条局	233～498	514～611	70～104																		
南保健センター	233～273	537～708	67～100																		
西清掃事務所	225～289	518～679	72～104																		
篠路局	241～281	532～648	67～92																		

特定フロンのバックグラウンド値は CFC-11:230ppt、CFC-12:530ppt、CFC-113:70ppt前後といわれている。今回の調査結果では、主として大型冷蔵機器の冷媒、断熱材の発泡剤と使用していた CFC-11 が北1条局でバックグラウンド値の約2倍検出された月もあり、ビル等で使用されている断熱材からの CFC-11 の排出があったものと考えられる。また、自動販売機、カーエアコン等比較的小型冷蔵機器に使用されていた CFC-12 はバックグラウンド値より高めの値を示す月があり、自動販売機等からの漏洩があったものと推察される。電子機器や精密機器の洗浄剤として使用されていた CFC-113 についても、若干高くなる月があった。

一方、特定フロンの代わりに開発された代替フロンについては、沸点が非常に低いものが多く、従来の分析方法では分析ができなかった。そこで、オープンライオシステムを導入し、オープンの初期温度を 0℃ に設定することにより、沸点の低い代替フロンの分析が可能になった。

◇GC/MS の条件

使用機器:HP7890A/HP5975CMSD

使用カラム:HP-1 (内径 0.32mm×長さ 60m×膜厚 1.0 μm)

カラム温度:0℃ (10min 保持)→5℃/min→100℃→15℃/min→220℃ (10min 保持)

注入口温度:220℃

インターフェース温度:200℃

注入方法:全量注入

分析対象の代替フロン:

HCFC (HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-225ca、HCFC-225cb)

HFC (HFC-125、HFC-134a、HFC-152a、HFC-32)

次年度は、本測定方法を用いて、大気中の代替フロン濃度について調査を行う予定である。

化学物質環境リスクに関する調査・研究

研究担当者:立野英嗣

研究期間:平成24年度

【目的】

平成9年度に開始した有害大気汚染物質モニタリングは、札幌市内4~5地点で毎月1回、揮発性有機化合物11物質、重金属類6物質等21物質について濃度を測定している。(うち、塩化メチル、トルエンについては、平成22年度から実施)

この有害大気汚染物質の測定結果から、札幌市民がどの程度暴露されているか、あるいはリスク濃度等と比較するなど、現状の把握を目的とした。

【方法】

平成23年度の札幌市内4地点(北1条局、南保健センター、西清掃事務所、篠路局)の測定結果を集計して年平均値を算出し、環境基準、指針値、EPA発がん性 10^{-6} リスクあるいはWHO欧州事務局ガイドライン濃度と比較し、札幌市民の暴露の実態を推定した。

【結果及び考察】

有害大気汚染物質のうち、環境基準(年平均値)が設定されているのはベンゼン及びトリクロロエチレン等4物質である。各物質の年平均値と環境基準を表1に示した。いずれの物質も環境基準を満たしていた。

表1 年平均値と環境基準

物質名	北1条	南	西	篠路	環境基準
ベンゼン	1.5	0.86	1.1	1.1	3μg/m ³
トリクロロエチレン	0.15	0.11	0.17	0.11	200μg/m ³
テトラクロロエチレン	0.41	0.15	0.38	0.10	200μg/m ³
ジクロロメタン	3.7	1.3	5.2	1.3	150μg/m ³

また、環境省が定めている健康リスクの低減を図るための指針値が設定されている物質は、アクリロニトリル等 8 物質である。各物質の年平均値と指針値を表 2 に示した。いずれの物質も指針値を満たしていた。

表 2 年平均値と指針値

物質名	北 1 条	南	西	篠路	指針値
アクリロニトリル	0.19	0.096	0.16	0.13	2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
塩化ビニルモノマー	0.020	0.015	0.018	0.0095	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
クロロホルム	0.12	0.16	0.20	0.12	18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1,2-ジクロロエタン	0.14	0.11	0.14	0.095	1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
水銀及びその化合物	0.87	0.96	1.6	1.1	40 ng/m^3
ニッケル化合物	2.4	1.3	2.0	1.5	25 ng/m^3
ひ素及びその化合物	0.36	0.39	0.52	0.42	6 ng/m^3
1,3-ブタジエン	0.30	0.12	0.23	0.19	2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

さらに、EPA 発がん性 10^{-6} リスク濃度が示されているのは、アクリロニトリル等 9 物質である。各物質の年平均値とリスク濃度を表 3 に示した。アクリロニトリルは、南保健センターがリスク濃度をやや下回ったが、他の調査地点はこれを上回っていた。1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒドはすべての調査地点でリスク濃度を上回っていた。その他の物質は、すべての地点でリスク濃度を下回っていた。

表 3 年平均値とリスク濃度

物質名	北 1 条	南	西	篠路	リスク濃度
アクリロニトリル	0.19	0.096	0.16	0.13	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
クロロホルム	0.12	0.16	0.20	0.12	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1,2-ジクロロエタン	0.14	0.11	0.14	0.095	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1,3-ブタジエン	0.30	0.12	0.23	0.19	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
アセトアルデヒド	1.2	0.98	1.1	0.88	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ホルムアルデヒド	2.4	1.7	2.2	1.4	0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ニッケル	0.0024	0.0013	0.0020	0.0015	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ひ素	0.00036	0.00039	0.00052	0.00042	0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ベリリウム	0.00010	0.00010		0.00010	0.004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

水銀及びマンガンについては、WHO 欧州事務局ガイドライン濃度が示されている。水銀、マンガンのいずれもガイドライン濃度を下回っていた。

表 4 年平均値と WHO 欧州事務局ガイドライン濃度

物質名	北 1 条	南	西	篠路	ガイドライン濃度
水銀	0.00087	0.00096	0.0016	0.0011	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
マンガン	0.018	0.0090		0.012	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

加熱脱着装置による大気中の揮発性成分分析の基礎的検討及び家具から放散する化学物質に関する調査について

研究担当者：鈴木恵子
立野英嗣

研究期間：平成 24 年度～

【目的】

厚生労働省が指針値を定めている室内空气中化学物質のうち、トルエン、キシレンをはじめとする揮発性有機化合物の分析は、活性炭で捕集して溶媒抽出した試料をGC/MSにより分析を行っている。しかし、抽出溶媒より溶出時間の早い揮発性有機化合物を分析することは困難であった。平成23年度の消費者行政活性化基金により導入した加熱脱着装置を用いて、より多くの揮発性有機化合物の分析法に係る基礎的検討を行った。

【方法】

大気試料を加熱脱着装置MARKES TD-100用の捕集管に捕集し、MARKES TD-100のメソッドにより脱離を行い、GC/MSによる分析を行う。

	<p>【結果】 対象とする揮発性有機化合物の分析に適した捕集管及びコールドトラップの充填剤を検討した結果、捕集管にはステンレス管にTENAX TAを充填したもの、機器のコールドトラップの充填剤には活性炭系を使用することとした。また、測定条件の検討を行い、下記の捕集条件及び分析条件を確立した。</p> <p>[捕集条件] 捕集管：Quartz/wool/TENAX TA(Sulfosteel) 捕集管加熱：300℃ (10min) 脱着流量：25mL/min コールドトラップ：General Purpose Carbon コールドトラップ温度：-10℃→300℃ (10min)</p> <p>[分析条件] 分析カラム：HP-1 (60m×0.32mm×1.0μm) カラム温度：40℃ (3min) →10℃/min→170℃→15℃/min→290℃ (5min)</p>
<p>札幌市の大気中におけるアルデヒド・ケトン類のモニタリング調査</p> <p>研究担当者：吉田 勤 立野英嗣</p> <p>研究期間：平成23年度～</p>	<p>【目的】 札幌市内におけるカルボニル化合物の大気中濃度のバックグラウンド値を把握するため、市内4地点で毎月1回行っている有害大気汚染物質モニタリング調査の検体を利用し、これらの試料中に含まれている複数のカルボニル化合物の濃度を測定した。</p> <p>また、昨年度の調査結果より、測定物質によっては検量線の直線性がよくなかったため、内部標準物質の使用も検討した。</p> <p>【方法】 DNPHカートリッジに捕集した試料をアセトニトリルで抽出し、LC/MS/MSで分析した。</p> <p>内部標準物質としてアセトン-d_6を使用したところ、試料中では内標の感度の低下がみられたため、他の内標についても検討を行った。</p> <p>【結果及び考察】 内標であるアセトン-d_6-DNPHの感度の低下は試料抽出液中でみられた。したがって、検量線液中には含まれておらず、試料溶液中に含まれている成分が原因であると推測された。アセトン-DNPHの濃度減少の原因は、試料溶液中に含まれる酸であると考え、酸を中和するため塩基を加えたがアセトン-DNPHの濃度減少があり、正確に分析することができなかった。そこで、内標としてベンズアルデヒド-d_6-DNPHを用いたところ、酸の影響はみられず、良好な定量結果が得られた。</p> <p>今後、測定結果の詳細な解析を行い、札幌市内におけるカルボニル化合物のバックグラウンド値を把握していく予定である。</p>