

(2) 大気環境係

調査研究名	研究の概要
<p>平成25年度化学物質環境実態調査（分析法開発調査：大気中のブタン-2-オン=オキシム）</p> <p>研究担当者：立野英嗣</p> <p>研究期間：平成 24～25 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。平成 24 年度には塗料の皮張り防止剤、シリコン樹脂の硬化剤等およびウレタンのブロッキング剤として用いられているブタン-2-オン=オキシム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 25 年度に分析法開発を完了した。</p> <p>【方法】 OASIS HLB (Waters 社製) を用いて、毎分 0.2L の速度で 24 時間大気試料を採取する。試料採取後の捕集剤から酢酸エチルを用いて抽出を行い、内部標準物質として 4-ブロモフルオロベンゼンを加え、GC/MS-SIM 法で定量する。</p> <p>GC/MS の条件 使用機器：HP6890/HP5973NMSD 使用カラム：DB-WAX (0.25mm×30m×0.25μm) カラム温度：40℃ (1min) →5℃/min→150℃→10℃/min→200℃ (3min) 注入口温度：200℃ インターフェース温度：250℃ 注入方法：スプリットレス 試料注入量：1μL モニターイオン：ブタン-2-オン=オキシム：定量用：87、確認用：86 4-ブロモフルオロベンゼン：174</p> <p>【結果及び考察】 本分析法によるブタン-2-オン=オキシムの定量下限値は、13ng/m³ であり、環境省が示す要求感度 960ng/m³ の約 100 倍低い感度で測定が可能であった。 また、本分析法を用いて札幌市内の大気中濃度を測定したが、ブタン-2-オン=オキシムは検出されなかった。</p>
<p>平成 25 年度化学物質環境実態調査（初期環境調査：大気中の 1,1-ジクロロエチレン、トリエチルアミン）</p> <p>研究担当者：立野英嗣 鈴木恵子</p> <p>研究期間：平成 25 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 25 年度は大気中の 1,1-ジクロロエチレン及びトリエチルアミンについて環境省から受託し、調査を行った。</p> <p>【方法】 1. 1,1-ジクロロエチレン 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大気を 24 時間採取した。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>(1) 自動試料濃縮装置（ENTECH7100A）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>(2) GC/MS の条件 使用機器：HP7890A/HP5975CMSD 使用カラム：HP-1 (0.32mm×60m×1.0μm)</p>

	<p>カラム温度:35°C (10min)→5°C/min→100°C→15°C/min→220°C (7min) 注入口温度:220°C インターフェース温度:200°C 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-d 8:98</p> <p>2. トリエチルアミン</p> <p>Sep-Pak Plus C8 (Waters 社製) を用いて、毎分 0.7L の速度で大気試料を採取する。試料採取後の捕集剤は、超高純度窒素を用いて乾燥した後、メタノール-酢酸 (1:1) で大気捕集の逆方向から溶出し、最初の 2mL をとる。得られた試験液に内部標準物質としてトリエチルアミン-d15 を加え、GC/MS-SIM 法で定量する。</p> <p>GC/MS の条件 使用機器:HP6890/HP5973NMSD 使用カラム:DB-1 (0.32mm×30m×3.0µm) カラム温度:40°C (1min)→10°C/min→100°C→30°C/min→280°C (1min) 注入口温度:150°C インターフェース温度:230°C 注入方法:スプリットレス 試料注入量:1µL モニターイオン:トリエチルアミン:定量用:101、確認用:86 トリエチルアミン-d15:116</p> <p>【結果及び考察】 札幌市内で採取した大気試料からは、1,1-ジクロロエチレン、トリエチルアミンのいずれも検出下限値以下 (1,1-ジクロロエチレン:0.019µg/m³、トリエチルアミン:8.0µg/m³) であった。</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 23~25 年度</p>	<p>【目的】 特定フロン (CFC-11、CFC-12、CFC-113 等) 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】 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。測定対象物質は、次のとおりである。 特定フロン: CFC-11、CFC-12、CFC-113 代替フロン (HCFC): HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、 代替フロン (HFC): HFC-134a、HFC-152a</p> <p>【結果及び考察】 特定フロンは、有害大気汚染物質モニタリングの分析条件で測定が可能であるが、代替フロンについては沸点が非常に低いものが多く、同一の分析条件では分析ができなかった。そこで、オープンクライオシステムを導入し、オープンの初期温度を 0°C に設定することにより、代替フロンの分析が可能になった。 自動試料濃縮装置の条件 モジュール 1: ガラスビーズ、-150°C (Trap150mL/min) →20°C (脱離) モジュール 2: TENAX TA、-15°C (Trap20mL/min) →180°C (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 (0.32mm×60m×1.0μm) カラム温度：0°C (10min) →5°C/min→100°C→15°C/min→220°C (10min) 注入口温度：220°C インターフェース温度：200°C 注入方法：全量注入</p> <p>有害大気汚染物質モニタリングの採取試料を用いて幹線道路沿線(北1条大気測定局)、工業団地周辺(西大気測定局)、一般環境(篠路大気測定局)の3地点で平成25年4月から9月までの測定を行った。その結果、特定フロンCFC-11(199~626ppt)、CFC-12(460~656ppt)、CFC-113(37~114ppt)、代替フロンHCFC-22(68~157ppt)、HCFC-141b(<10~30ppt)、HCFC-142b(<10~22ppt)、HFC-134a(23~123ppt)、HFC-152a(10~39ppt)の濃度範囲であった。</p>
<p>札幌市における亜硝酸ガスの挙動</p> <p>研究担当者：恵花孝昭</p> <p>研究期間：平成25年度</p>	<p>【目的】 乾性沈着を評価する際、亜硝酸ガス(HONO)は無視できない成分といわれている。そこで、簡便な5段フィルターパック(FP)法を用いて札幌市内におけるHONO濃度の調査を行い、季節変動、ガス状硝酸(HNO₃)及び粒子状硝酸イオン(NO₃⁻)との濃度組成比、NO由来の酸化態窒素(NO_y)の沈着速度(V_d)の比較から沈着量への影響を検討した。</p> <p>【方法】 調査は2008~2012年度の5年間、採取周期を1週間単位とし、採取地点は札幌市衛生研究所屋上で実施した。採取法は5段FP法を用い、ろ紙ホルダー及び採取量等は、酸性雨全国調査実施要領のFP法のマニュアルに準拠した。NO_xの採取法はパッシブ0式(PS)法を用いた。なお、目的イオンはイオンクロマト法で定量し、解析データは1か月間の平均値を用いた。</p> <p>【結果及び考察】</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. HONOは夏季(7~8月)濃度が8.6~24nmol/m³、冬季(12~2月)が26~47nmol/m³の範囲にあり、冬季にピークがみられた。暖房等の排ガスの増加で冬季にピークを示すNO、NO₂とHONOとの相関係数は、NO₂でr=0.861(n=60)、NOでr=0.784(n=60)の正の相関を示し、HONOの冬季にみられるピークも同様の理由と考えられる。 2. HONO、HN03、NO3⁻の月平均濃度組成は、HN03は夏季に大きかった。また、NO3⁻は春季にピークがみられ、HONOとは2か月程度ピークのずれがみられた。 3. HONO、HN03、NO3⁻の年度別濃度の5年間の変動をみると、HONOは20~30nmol/m³で大きな変化がみられず、NO3⁻も同様であった。一方、HN03は当初10.0nmol/m³であったが、5.4nmol/m³と半減している。5年間の平均濃度組成比は、HONOが44%、HN03が15%、NO3⁻が41%であった。 4. NO_yの濃度組成比は、NO_xが約95%、「NO_x以外」が約5%であった。一方、「NO_x以外」のV_dはNO_xより1桁以上大きな値となっている。したがって、NO_yの沈着量は、「NO_x以外」の割合が大きくなると考えられる。また、HONOは、NO3⁻と同程度の濃度であったが、V_dがNO3⁻より1桁大きく、沈着量に大きな影響を与えることが分かった。

<p>札幌市における室内外のガス状化学物質の調査</p> <p>研究担当者：吉田 勤</p> <p>研究期間：平成 25 年度</p>	<p>【目的】</p> <p>札幌市では冬季に気温が氷点下に達することから、常時暖房器具を用いることが一般的であり、温暖地域とは室内の空気環境が異なる可能性がある。また、その建築物は、積雪による加重に耐え、氷点下から 30℃を超える外気温の変化に対応するため、その構造や使用する建材が異なる可能性があり、それらが室内空気に与える影響も懸念される。</p> <p>そこで本研究では、寒冷地域である札幌市周辺の家屋を対象とし、室内空気中の化学物質濃度を調査し、その傾向を把握し汚染源・発生源の推定を行った。</p> <p>【方法】</p> <p>測定対象物質は、一般的な揮発性有機化合物、アルデヒド類に加えて、オゾン、酸性物質、塩基性物質の捕集が可能な拡散サンプラーを用いて、夏季・冬季に 40 戸の一般住宅の屋内外でサンプリングを行い、国立保健医療科学院において分析を行った。なお本研究は、国立保健医療科学院との共同研究である。</p> <p>【結果及び考察】</p> <p>厚生労働省の室内濃度指針を超過した事例があり、アセトアルデヒドで 3 戸（指針値 $48 \mu\text{g m}^{-3}$、測定値 $60\sim 166 \mu\text{g m}^{-3}$）、p-ジクロロベンゼンで 2 戸（指針値 $240 \mu\text{g m}^{-3}$、測定値両方とも $250 \mu\text{g m}^{-3}$）であった。ホルムアルデヒドは、その室内平均濃度が夏季 $27.2 \mu\text{g m}^{-3}$、冬季 $16.6 \mu\text{g m}^{-3}$であり、夏季の方が冬季の約 1.6 倍であった。二酸化窒素は、冬季の室内で高い値を示しており、燃焼由来であると考えられた。冬季の屋外では、二酸化窒素とオゾンが負の相関を示し、一酸化窒素とオゾンの反応による二酸化窒素の生成反応が影響を与えている可能性が示唆された。</p>
<p>微小粒子状物質(PM2.5)の成分分析に関する調査研究</p> <p>研究担当者：吉田 勤 恵花孝昭 立野英嗣 鈴木恵子</p> <p>研究期間：平成25年度～</p>	<p>【目的】</p> <p>環境省が策定した「成分分析ガイドライン及び成分測定マニュアル」を参考に、微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析が精度よく実施できるよう、分析法の検討を行う。</p> <p>【方法】</p> <p>模擬試料を用いて分析法の検討を行い、イオン成分、無機元素成分及び炭素成分の各分析方法について標準作業手順書を作成する。この標準作業手順書に基づき、年 4 回（春季、夏季、秋季、冬季）の成分分析を実施する。</p> <p>【結果及び考察】</p> <p>模擬試料による検討結果に基づき、イオン成分、無機元素成分及び炭素成分について標準作業手順書を作成した。</p> <p>また、平成25年度の春季、夏季及び秋季における成分分析の結果は、次のとおりである。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. イオン成分 <ol style="list-style-type: none"> (1) イオン濃度と質量濃度の変動については、春季、夏季及び秋季ともに関連がみられた。 (2) 質量濃度が最も高かった 10 月 30 日は、質量濃度が $39.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して全イオン濃度は $22.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で質量濃度の約 6 割を占めた。 (3) 硫酸イオンが大きな割合を占めており、また、硫酸、硝酸及びアンモニウムの各イオンの合計が全イオンの約 9 割を占めた。 (4) 夏季の硝酸イオンの比率は、春季の 1/5 であった。 2. 無機元素成分 <ol style="list-style-type: none"> (1) 無機元素濃度の平均値は、Zn が最も高く、次いで、K、Na、Fe、Ca、Al の順であった。 (2) 質量濃度と主要無機元素の変動については、秋季のみに関連があるように見られた。 (3) 夏季の Zn は、他の季節に比べて極めて高濃度であった。

- (4) 秋季のKは、他の季節に比べて比較的高濃度であった。
3. 炭素成分
- (1) 炭素成分の濃度は、秋季が最も高く、次いで春季、夏季の順であった。
- (2) 質量濃度が最も高かった10月30日の質量濃度は $39.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、有機炭素(OC)は $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、元素状炭素(EC)は $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、約25%を炭素成分が占めていた。
- (3) 炭素成分に占めるOCとECの割合は、春季と秋季ではOCの割合が高く、夏季はECの割合が高かった。
- (4) 秋季は質量濃度と炭素成分濃度の変動に関連がみられた。

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

研究担当者：吉田 勤
立野英嗣

研究期間：平成23年度～

【目的】

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することで、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。

【方法】

有害大気汚染物質モニタリング調査の検体を使用し、LC-MS/MS質量分析装置を用いて、アルデヒド・ケトン類15物質を定量する。

また、有害性が高いとされているジアルデヒド類のうち、グリオキサールについて分析方法を検討する。

【結果及び考察】

平成25年4月から平成26年3月までの測定結果は以下のとおりである。

項目	最低濃度	最大濃度	単位 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ホルムアルデヒド	0.013	4.7	
アセトアルデヒド	0.068	1.5	
アセトン	0.71	15	
アクロレイン	0.0023	0.015	
プロピオンアルデヒド	0.0033	0.20	
ブチルアルデヒド	0.11	1.5	
クロトンアルデヒド	0.0011	4.0	
イソバレルアルデヒド	0.000090	0.084	
バレルアルデヒド	0.028	0.75	
ベンズアルデヒド	0.033	2.4	
ヘキサアルデヒド	0.022	0.36	
o-トルアルデヒド	0.00035	0.024	
m-トルアルデヒド	0.0043	0.052	
p-トルアルデヒド	0.0073	0.062	
2,5-ジメチルベンズアルデヒド	0.0030	0.016	

また、グリオキサールの分析方法を検討したところ、以下の条件において幾何異性体を分離定量することが可能となった。

カラム：Wakopak Navi C30-5 $\phi 2.0\text{mm} \times 150\text{mm}$ 、粒径 $5 \mu\text{m}$

注入量： $5 \mu\text{L}$

流量： $0.3\text{mL}/\text{min}$

移動相：水：アセトニトリル

(70%、1min hold→90%、15min linear gradient→16min、70% linear gradient、hold 5min)

MS条件：MRM(-) 417>182 Fragment 135 colision 20