調査研究名

研究の概要

平成22年度化学物質環境実 態調査(初期環境調査:大気 中の酢酸2-エトキシエチル

研究担当者:立野英嗣

研究期間:平成22年度

【目的】

初期環境調査は、環境リスクが懸念される化学物質について、一般環境中で高濃度が予想される地域等においてデータを取得することにより、「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)の指定化学物質の指定、その他化学物質による環境リスクに係る施策を検討する際のばく露の可能性について判断することを目的とする。平成22年度は大気中の酢酸-2-エトキシエチルについて調査を行った。

【方法】

Sep-Pak Plus PS-2(Waters 社製)を用いて大気試料を捕集する。試料採取後の捕集剤からアセトンで抽出を行い、内部標準物質としてナフタレン-d8 を加え、GC/MS-SIM 法で定量する。

◇GC/MS の条件

使用機器:HP6890/HP5973NMSD

使用カラム: SUPELCOWAX10 (内径 $0.25 \text{mm} \times$ 長さ $30 \text{m} \times$ 膜厚 $0.25 \mu \text{ m}$) カラム温度: $40 ^{\circ} \text{C} (5 \text{min } \text{保持}) \rightarrow 5 ^{\circ} \text{C} / \text{min} \rightarrow 100 ^{\circ} \text{C} \rightarrow 20 ^{\circ} \text{C} / \text{min} \rightarrow 200 ^{\circ} \text{C} (3 \text{min } \text{保持})$

注入口温度:200℃

インターフェース温度:200℃ 注入方法:スプリットレス

モニターイオン:酢酸 2-エトキシエチル:定量用 88

確認用 59、72、87

ナフタレン-d8:136

【結果及び考察】

札幌市内で採取した大気中の酢酸 2-エトキシエチルの濃度は、すべて検出下限値 $(7.4~g/m^3)$ 以下であり、分析法を開発した兵庫県環境研究センターの調査結果 $9.0 ng/m^3$ 3 より、低い値であった。

平成22年度化学物質環境実 態調査(分析法開発調査:大気 中の4-ビニル-1-シクロヘキセ ン)

研究担当者:立野英嗣

研究期間:平成21~22 年度

【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、化学物質環境実態調査において得られる環境 (水質、底質及び生物(水系)並びに大気(大気系))試料から環境省が示す要 求感度を満足した上で分析を行う方法の開発を目的とする。当所では、平成 21 年度から大気中の4-ビニル-1-シクロヘキセンについて、分析法開発を受託し、 平成 22 年度に分析法開発を完了した。

【方法】

大気中の 4-ビニル-1-シクロヘキセンを Sep-Pak Plus PS-Air (Waters 社製) を用いて、毎分 0.2Lの速度で 24 時間の試料採取を行う。試料採取後の捕集剤からジクロロメタンを用いて抽出を行い、濃縮後、内部標準物質としてトルエン-d8 を加え、GC/MS-SIM 法で定量する。

◇GC/MS の条件

使用機器:HP6890/HP5973NMSD

使用カラム: InertCap1 (内径 0.25mm×長さ 60m×膜厚 1.0μ m) カラム温度: 40°C (1min 保持) $\rightarrow 10$ °C /1min $\rightarrow 300$ °C (1min 保持)

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

モニターイオン:4-ビニル-1-シクロヘキセン:定量用 93

確認用 91

トルエン-d8:98

【結果及び考察】

本分析法による 4-ビニル-1-シクロヘキセンの定量下限値は $0.072\,\mu\,\mathrm{g/m}3$ であり、環境省が示す要求感度 $100\,\mu\,\mathrm{g/m}^3$ の約 1,000 倍低い感度で測定が可能であった。

また、本分析法を用いて行った札幌市内の大気中からは、4-ビニル-1-シクロ ヘキセンは検出されなかった。

平成22年度化学物質環境実態調査(詳細環境調査:大気中のメチレンビス(4,1-シクロへキシレン)=ジイソシアネート

研究担当者:鈴木恵子

研究期間:平成22年度

【目的】

詳細環境調査は、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(昭和48年法律第117号)における特定化学物質及び監視化学物質並びに環境リスク初期評価を実施すべき物質等の環境残留状況を把握するための調査である。平成22年度は大気中のメチレンビス(4,1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネートについて調査を行った。

【方法】

Sep-Pak Plus PS-Air(Waters 社製)を用いて大気試料を捕集する。試料採取後の捕集剤からジクロロメタン 10ml で抽出を行い、窒素気流下で 1ml 以下に濃縮した後、内部標準物質としてフェナントレン-d10 を加え、ジクロロメタンで 1ml とし、GC/MS-SIM 法で定量する。

◇GC/MS の条件

使用機器:HP6890/HP5973NMSD

使用カラム: J&W DB-5MS (内径 0.25mm×長さ 15m×膜厚 1.0 μ m) カラム温度: 70℃ (2min 保持)→10℃/min→280℃ (5min 保持)

注入口温度:260℃

インターフェース温度:260℃

注入方法:スプリットレス

モニターイオン:

メチレンビス(4,1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネート: 定量用 88

確認用 131

ナフタレン-d8: 136

【結果】

札幌市内で採取した大気中のメチレンビス(4,1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネートの濃度は、 $0.44\sim0.75\ ng/m^3$ であった。

平成22年度化学物質環境実態調査(初期環境調査:大気中のtrans-クロトンアルデヒド

研究担当者:吉田 勤

研究期間:平成22年度

【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」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、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22年度は大気中のtrans-クロトンアルデヒドについて調査を行った。

【方法】

前段にオゾンスクラバーを取り付けたDNPHカートリッジを用いて大気 試料を捕集する。試料採取後の捕集剤からアセトニトリルを用いて抽出を 行い、10mLにメスアップし、LC/MS-SIM 法で定量する。

◇LC/MS の条件

使用機器: Agilent 1200/6410

使用カラム: Wakopak®Navi C30-5 (15cm×2.0mm、5 µ m)

カラム温度:40℃ 注入量:5uL

移動相:精製水(A)、アセトニトリル(B)

グラジエント条件

 $0\rightarrow25$ min A: $90\rightarrow5$ B: $10\rightarrow95$ linear gradient

 $25 \rightarrow 34 \text{min}$ A: B=5:95

 $34 \rightarrow 35 \text{min}$ A: $5 \rightarrow 90$ B: $90 \rightarrow 10$ linear gradient

 $35 \rightarrow 45 \text{min}$ A: B=90:10

流量:0.2mL/min ガス温度:350℃

ガス流量:10L/min ネブライザ:50psi イオン化法:ESI(-)-SIM

キャピラリー電圧:4kV

モニターイオン

trans-クロトンアルデヒド:249

【結果及び考察】

白本分析法では十分な回収率が得られず、環境省で再度分析法を再検討することとなった。

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20~23年度

【目的】

現在札幌市で行っている有害大気汚染物質モニタリング調査は、対象が 19 物質であり、そのうち金属類を除く13 物質については、調査期間が平成9年度 からの約10年間に及び、調査地点が市内4ヶ所であることから、その蓄積データは6,000以上に及ぶ。

そこで、これらのデータを解析し、本市における大気中の化学物質のリスク評価を行うことは、市民の健康保持の観点からも有意義なものであると考えられる。

【方法】

国立環境研究所で行われている「化学物質環境リスクに関する調査・研究」の 結果報告書で示された解析方法(平成 20 年 1 月実施の環境科学課抄読会資料を参照)を、本市の有害大気汚染物質モニタリング調査結果に適用し、リスク評価を行う。

【結果及び考察】

平成22年度は、解析方法の比較検討のための情報収集を行うにとどまり、解析までには至っていない。

有害大気汚染物質に関する調 査・研究

-「大気中のフロン濃度につい て(2)」-

研究担当者:立野英嗣

鈴木恵子

研究期間: 平成 20~22 年度

【目的】

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た。このため、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、環境中の濃度の実態を把握することを目的とした。

【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)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、内部標準ガスとしてはトルエン-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。

【結果及び考察】

特定フロン(CFC-11、CFC-12、CFC-113) 濃度については、平成17年(2005年)度から継続して調査を行い、結果を取りまとめている。一方、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いことがわかった。

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次酸性雨共同調査

【目的】

酸性雨対策の一環として、全国環境研協議会酸性雨調査研究部会では、乾性沈着と湿性沈着による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次酸性雨全国調査が実施され、当所も参加している。国内での湿性、乾性沈着物質の変動やパッシブ法による広範囲な乾性沈着物質調査も継

研究担当者:恵花孝昭

研究期間:平成21~24 年度

続し、大陸方面の大気汚染影響等を把握するとともに、得られたデータから札幌市内の湿性、乾性沈着の評価を行う。

【方法

調査地点は、湿性沈着は衛生研究所1地点、乾性沈着は衛生研究所、青少年山の家、手稲山口清掃事務所の3地点とした。採取法はウェットオンリー(WO)法、フィルターパック (FP)法、パッシブサンプラー(PS)法を用い、採取期間はWO法とFP法は1週間、PS法は1ヶ月とし、分析法はICP、IC等を用いた。

【結果及び考察】

平成22年度は採取地点を衛研1ヶ所とし、湿性沈着はウェットオンリー型採取法、乾性沈着はパッシブ法と4段ろ紙法を用いて採取しており、湿性沈着は1月までのデータを表 1 に、乾性沈着のうちパッシブ法は2月までを表 2、4段ろ紙法は2月までを表 3、表 4 に示した。

この中で、8月の降水の平均 pH が 5.18を示し、ウェットオンリー採取法で測定を始めた平成 12 年度以来、始めて pH5 を超えた。pH の上昇に影響する塩基成分の Ca^{2+} 、 NH^{4+} 等の陽イオン濃度は低かったが、降水量は例年の $2\sim4$ 倍を示した。

pH は濃度表示であるが、水素イオン沈着量(単位面積当りのイオン量 mg/m²等)で表した場合、例年と比べ大きな減少がみられなかったが、比較的降水強度が大きかったために、希釈効果によって pH が上昇したものと考えられる。

臭素系ダイオキシン類に関する調査研究 -札幌市における臭素系ダイオキシン類のモニタリング調査

研究担当者:吉田 勤 鈴木恵子

研究期間:平成21~23 年度

【目的】

臭素系難燃剤は、化学反応によりダイオキシン類と同等の毒性を有し、かつ、天然には存在しない臭素系ダイオキシン類に変化する場合があると考えられており、臭素系難燃剤の使用・排出等に関する法的規制がないことから、環境中への放出が問題視されている。

そこで、臭素系ダイオキシン類の分析法を確立させ、市内の排出実態・環 境実態を明らかにする。

【方法】

昨年度開発した分析条件を用いて、市内数カ所の臭素系ダイオキシン類の定量を行い、その結果をとりまとめる。

【結果及び考察】

昨年度のカラムの組み合わせでは、7、8 臭素体のシリンジスパイクがないため定量が不可能であったが、福岡県保健環境研究所の報告を参考にし、DB-5 を用いた分析法を検討したところ、6~8 臭素体の同時分析が可能となり、4~8 臭素体の定量が可能となった。来年度は、この分析法を用いて市内の数地点について調査を行う。

分煙に関する調査研究 -市有施設における分煙状況 の実態調査-

研究担当者:三上 篤 立野英嗣

研究期間:平成21~23 年度

【目的

分煙を推進している本市の公共施設を対象として、健康増進法第25条に 規定する受動喫煙防止対策の有効性について、科学的に評価を行い、より 効果的な職場環境に改善していく。

【方法】

新たな職場における喫煙対策のためのガイドライン(平成15年改正)に示された新しい分煙効果判定の基準を参考とし、室内環境調査として、3 庁舎10箇所の喫煙室及び非喫煙場所における浮遊粉じん・一酸化炭素濃度・ニコチン等濃度の測定、境界における気流(風向・風速)の測定を行い、職場環境の評価を行った。

【結果】

喫煙室の排気設備の排気風量(実測値)は23.4±3.7 $\,\mathrm{m}^3/\mathrm{min}$ (16.7 $\,\mathrm{c}$ 28.3 $\,\mathrm{m}^3/\mathrm{min}$)であった。喫煙率は31.0±14.2%(13.5 $\,\mathrm{c}$ 58.3%)、喫煙本数は64.9±34.5本(11 $\,\mathrm{c}$ 130本)、同1時間平均は10.8±5.8本(1.8±21.7本)であった。浮遊粉じん濃度(1時間平均)は、喫煙室が0.16±0.13 $\,\mathrm{mg/m}^3$ (0.06 $\,\mathrm{c}$ 0.48 $\,\mathrm{mg/m}^3$)であり、3箇所で厚生労働省ガイドラインが示す基準値0.15 $\,\mathrm{mg/m}^3$ を超えていた。非喫煙場所では0.010±0.008 $\,\mathrm{mg/m}^3$ (0.001 $\,\mathrm{c}$

 0.031mg/m^3)であり、1箇所でWHOの24時間平均の基準値0.025 mg/m³を超えていた。一酸化炭素濃度は、喫煙室1箇所で厚生労働省ガイドラインが示す基準値の10 ppmを超える時間帯があった。ニコチン濃度は、喫煙室が16.0±16.7・g/m³(3.4~46.6・g/m³)、非喫煙場所が0.07±0.05・g/m³(0.0~0.15・g/m³)、ニコチン漏洩率(非喫煙場所濃度/喫煙室濃度の百分率)は1.2±1.3%(0.0±3.9%)であった。また、空気清浄機を活用している喫煙室のニコチン濃度対浮遊粉じん濃度比が、空気清浄機を利用していない喫煙室のニコチン濃度対浮遊粉じん濃度比が、空気清浄機を利用していない喫煙室と比べて高い傾向があり、厚生労働省の分煙効果判定基準策定委員会報告書(2002年)に示された、「空気清浄機ではたばこ煙中のニコチンをはじめとしたガス状成分の除去が不十分である。」との報告を支持する結果が得られた。

喫煙室の排気処理能力については、扉全開時の風速0.2m/s以上あるいは浮遊粉じん濃度0.15mg/m³以下を確保可能な喫煙室はいずれも共通の9箇所であった。また、最大喫煙許容人数については、1分間平均喫煙者数ベースではすべての喫煙室で浮遊粉じん濃度0.15mg/m³以下を確保可能であり、最大喫煙者数ベースではいずれの喫煙室も確保不可能であった。

有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について(C型共同研究)

-札幌市における大気中の有機フッ素化合物のモニタリング調査-

研究担当者:吉田 勤

研究期間:平成21~23年度

【目的】

ストックホルム条約にて、排出が制限されることとなったペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びその類似化合物であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) について、環境動態等の状況を明らかにするため、本物質に関連したC 型共同研究に参加している。今年度は、大気中の有機フッ素化合物の分析方法を確立し、札幌圏におけるモニタリング調査実施体制を整える。

【方法】

ハイボリウムエアサンプラー (HV) を用いて捕集する場合、ガス状成分となっているものは石英ろ紙では捕集されず、通り抜けてしまう恐れがある。そこで、ポリウレタンフォーム (PUF) などの捕集材を組み合わせて、捕集する方法について検討を行った。

【結果及び考察】

PUFから抽出する場合、アセトンソックスレーが最も回収率がよかった。 ただし、PFAsについては回収率が50%を下回ってしまい、検討の余地がある。

別の捕集材として XAD-2 について検討を行ったが、回収率に大きな改善は見られず、取り扱いが煩雑なことから、PUF の方が適していると思われた。

PUFを用いてHVで添加回収試験を行ったが、そのほとんどが石英ろ紙上で捕集されており、従来報告されているような通り抜けはほとんど見られなかった。

分析法としてはデータのバラツキが大きく、その原因を探るとともに、 サロゲートを組み合わせた分析法や、他の捕集材について検討してみたい。

ダイオキシン類調査結果の検 証

研究担当者:鈴木恵子

吉田 勤

研究期間:平成22年度

【目的】

2001年度~2008年度まで依頼検査等で測定した環境大気中のダイオキシン類の検査結果のデータのとりまとめを行い、各測定地点の濃度推移、同族体、各異性体の割合等から排出状況等の検証を行う。

【方法】

環境大気中のダイオキシン類の検査結果のうち、PCDD/Fsについては同族体及び個々の異性体、Co-PCBsについてはそれぞれの異性体を対象として、沿道、一般環境及び発生源周辺のそれぞれの地点における経年変化及び季節変動を折れ線グラフにまとめた。また、環境対策課から提供を受けた主な発生源である焼却炉及び清掃工場の排出ガスの自主検査結果を同様にまとめ、グラフの形状を比較した。

【結果及び考察】

一般環境、沿道、発生源周辺については、年度により春または秋にPCDDsの八塩素体が特に多く検出された。排出源として、PCDDsの八塩素体を多く含む排出ガスを出す施設からの影響を受けたものと思われた。また、Co-PCBsについては、夏期に上昇する傾向があったため、身近に発生源があることが考えられた。沿道については、夏期のCo-PCBsの上昇が顕著であり、原因としては、平成19年度調査研究報告のとおり、建物に使用されているシーリング材が主な発生源であることが確認されているが、他地点については発生源で燃焼ガスのCo-PCBsの形状よりもPCB製品に含まれるCo-PCBsと類似した形状をもつ施設があるため、PCB製品以外にも発生源の排出ガスの影響を受けていた可能性があると考えられる。

ダイオキシン類分析の精度向 上について

研究担当者:吉田 勤

鈴木恵子

研究期間:平成22年度

【目的】

ダイオキシン類の分析の、カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ操作の精度向上、時間短縮のための検討を行った。

【方法】

コプラナーPCBのブランク値が高かったので、原因を究明したところ、 多層シリカゲルクロマトグラフィー由来であると考えられたので、洗浄に 用いるヘキサンの量を増やしてブランク値の変動を観察した。

カラムの時間を短縮するため、活性炭分散シリカゲルリバースカラムの 使用を試みた。ブランク試験、添加回収試験を行い、今まで使用してきた 活性炭分散シリカゲルカラムと同等以上の性能であることを示した。

底質試料の有機物を除去する方法として硫酸処理があるが、有機物の量が多いとエマルジョンができて処理に時間がかかる。そこで、55%硫酸シリカゲルを用いたカラム処理を行い時間の短縮を図った。

【結果】

多層シリカゲルカラム処理では、ヘキサン100mLで洗浄するとシリカゲル由来のコプラナーPCBを除去することができた。

有機物の多い底質等の試料は、55%硫酸シリカゲルを用いた多層カラム 処理を行ってから硫酸処理を行うと、従来法より手順、時間ともに短縮で きた。