

報 告 書



光化学オキシダント生成に係る調査研究報告書-Ⅱ
(光化学オキシダントと硫酸イオン及び常時監視データの解析)
平成23年12月

近年の光化学オキシダント上昇傾向の原因を究明するため平成20～22年度に実施した調査のうち、硫酸イオン濃度及び常時監視データの解析結果をまとめたもの。要約を下記に示す。なお、揮発性有機化合物の寄与については平成23年3月に報告済みである(光化学オキシダント生成に係る調査研究報告書-I)。

- (1) 2007年7月から2009年6月までのSO₄濃度の高濃度日の日数を調べたところ、春から夏にかけて(3～7月)多く、O_x高濃度日の日数の分布(4,5月をピークとして7月には大きく減少)とは異なっていた。
- (2) SO₄はSPMと良好な相関関係があり、また、近隣縣市(福岡、佐賀、熊本)のSO₄との相関も良好であることから、本市のSO₄濃度は常時観測局のSPMと福岡県のSO₄自動測定データで代用可能である。
- (3) 2008年度の日平均値を用いて大気汚染物質間の相関を調べたところ、NO_x-NMHCで年間を通じて正の相関が認められた。O_x-NO_x、SPM-NMHC、SPM-SO₂、NO_x-SO₂、NMHC-SO₂は相関の良い月と悪い月があり、季節により異なる気象条件の影響が大きいものと考えられた。
- (4) 2008年度の日平均値を用いて大気汚染物質濃度の局間相関を調べたところ、SPM、O_x(PO)で年間を通じほぼ市全域で良好な相関が認められ、過去の局所的な汚染から広域的な汚染へと変化していることが示された。
- (5) O_x及びPOのバックグラウンド濃度(日最低値)及び日中の増加濃度(最大値マイナス最小値)の年変化を見ると、いずれも増加傾向が認められた。また、2007年4月5月のO_x及びPOバックグラウンド濃度が非常に高く、この年のO_x高濃度が主にバックグラウンド濃度上昇の影響を受けたものと考えられた。

化学物質分析法開発調査報告書(エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン)
(平成23年度環境省受託事業)

廣瀬純子

環境省からの委託を受け、環境水中のエチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンの分析法開発を行った。

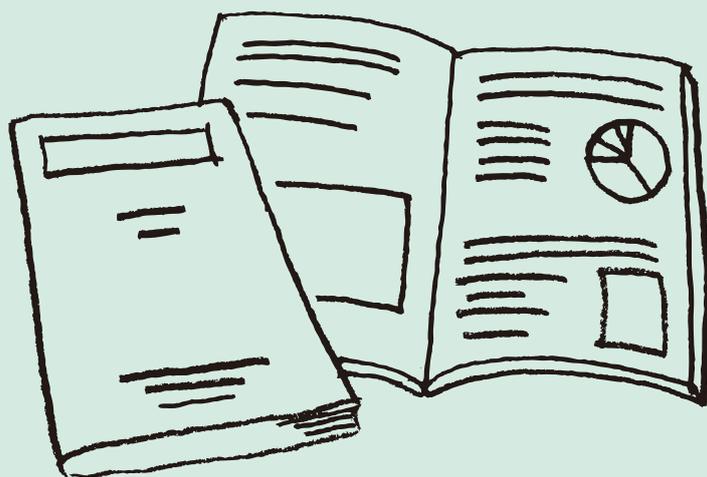
分析対象物質の主な用途は、エチルベンゼン：スチレンモノマー合成原料、有機合成原料、塗料・インキ・接着剤溶剤、スチレン：ポリスチレン樹脂・ABS樹脂等の合成原料、化粧品原料、1,1,2,2-テトラクロロエタン：溶剤、洗浄剤、殺虫剤、防虫剤、除草剤、合成中間体である。

開発した分析方法は次のとおり。あらかじめ塩化ナトリウム 3gを添加したヘッドスペース用バイアルにホールピペットで試料を10.0mL分取する。分取後ただちにマイクロシリンジを用いてメタノール及びサロゲート混合標準液(エチルベンゼン-d₁₀、スチレン-d₈、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂各0.200mg/L)を10μL添加し、密栓して十分混合したものをヘッドスペース-GC/MS-SIM法で分析する。定量及び確認イオンは、エチルベンゼン：106.1 91.1 (内標準) 116.1 98.1、スチレン：104.1 78.0 (内標準) 112.1 84.1、1,1,2,2-テトラクロロエタン：82.9 84.9 (内標準) 84.0 85.9とする。

本法における分析対象物質のIDLは0.0025～0.0065μg/L、MDLは0.0060～0.0091μg/L、MQLは0.015～0.023μg/Lであった。河川水及び海水を用いた添加回収試験の回収率は92～102%で変動係数は0.3～2.3%であった。これらの結果から、本法は環境水中に0.03μg/Lレベルで存在するエチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンの同時定量に適用できるものと判断される。ただし、pH 9において1,1,2,2-テトラクロロエタンの分解性が認められることやエチルベンゼンの保存性が低いことから、当該物質は試料採取後に可能な限り速やかに分析することが望ましい。

なお、本法により北九州市内の河川水及び海水を分析したところ、いずれからもエチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンは検出されなかった。

論 文



固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発

陣矢大助¹⁾、岩村幸美¹⁾、門上希和夫²⁾、楠田哲也²⁾

¹⁾北九州市立大学アクア研究センター ※(※ 北九州市環境科学研究所より派遣)

²⁾北九州市立大学国際環境工学部

環境化学、第21巻、第1号(2011)

固相抽出 (SPE) 法とGC-MS自動同定定量データベース (AIQS-DB) 法による水試料中半揮発性化学物質 (SVOC) の包括分析法を開発した。GC-MS対象SVOCを代表する57物質群202種のモデル化合物 (MC) で包括的抽出条件を検討した。固相材は親水性基導入スチレンジビニルベンゼンポリマーと活性炭固相の連結使用、抽出pHは7.0がそれぞれ適していた。精製水添加回収試験 (0.1 μ g/L) の結果、本SPE法はMC193種に対して平均回収率96%を示し、ジクロロメタン液々抽出 (DCM-LLE) と同等であった。SPE法の分析法検出下限は平均で0.024 μ g/Lであった。海水、河川水及び下水処理場放流水への添加回収試験 (0.1 μ g/L) では、芳香族アミン類を除くMC184種 (51物質群, logPow -0.65~15.07, b.p.145~536 $^{\circ}$ C) を平均90%の回収率で抽出できた。実試料添加試験で回収率が低かった芳香族アミン類等の対策として回収率確認用サロゲート物質17種を採用した。SPE法及びDCM-LLE法をそれぞれAIQS-DBに適用して実試料を包括分析した結果、幅広い物性の39物質 (logPow -0.07~14.6, b.p.176~404 $^{\circ}$ C) を検出した。SPE法とDCM-LLE法の検出値はステロール類, bisphenol A及びaniline以外はほぼ同等であった。以上から本SPE法はSVOCの包括的抽出が可能であり、AIQS-DBとの併用で環境水試料中SVOCの低環境負荷な包括分析法が実現できた。

半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計の性能評価物質

陣矢大助¹⁾、岩村幸美¹⁾、門上希和夫²⁾、宮川治彦³⁾、中川勝博³⁾、近藤友明³⁾、楠田哲也²⁾

¹⁾北九州市立大学国際環境工学研究科※(※北九州市環境科学研究所より派遣)

²⁾北九州市立大学国際環境工学部

³⁾株式会社島津製作所

分析化学、第60巻、第12号 (2011)

ガスクロマトグラフ四重極質量分析計(GC-QMS)及び全自動同定・定量データベースシステムを用いて半揮発性化学物質の多成分同時分析を行う際に必要となる装置性能評価手法を得るため、実試料測定によって生じる装置状態の変化を確実にモニターできる装置性能評価物質を検討した。試料マトリックスとして食品試料を用い、これをGC-QMSに160回注入してマトリックスを負荷後、注入口インサート交換、カラム切除、イオン源洗浄及び交換等の保守操作を行った。また、その間220種の装置性能評価候補物質を計29回測定し、感度や保持時間の変化を調べた。その結果、マトリックス負荷により115物質の定量値が当初値の±20%以上に変化し、5物質の保持時間が予測値より6秒以上ずれ、またイオン源の保守操作では77物質の定量値が当初の70%未満に減少した。以上の結果を解析し、注入口、カラム及びイオン源各部の不活性さ、保持時間変動及び質量分析部のチューニング変動のモニターに適した装置性能評価物質19物質を提案した。

日本全国の淡水域に生息するギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*)中の
ヘキサブロモシクロドデカン蓄積量調査—濃度レベル, 地域分布及び産卵期の卵への移行—

岩村幸美¹⁾*, 梶原葉子²⁾、陣矢大助¹⁾、門上希和夫³⁾、楠田哲也³⁾

¹⁾北九州市立大学アクア研究センター、²⁾北九州市環境科学研究所、³⁾北九州市立大学国際環境工学部

環境化学、第22巻、第1号(2012)

臭素系難燃剤として使用されるヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の日本全国の淡水域における汚染状況調査を行った。北海道, 本州, 四国及び九州の河川10地点, 湖沼4地点の計14地点を調査地点とし, 周辺の状況からこれらを大都市, 中小都市, 農業地域及びリモート地に分類した。指標生物として養殖や放流の影響が少ない淡水魚であるギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*)を選定し, 採取時期及び体長を統一して体系的に採取し, 約30尾の筋肉部を等量混合した試料を分析に供した。全地点からHBCDsが検出され, 総HBCDs濃度は, 湿重量当たり0.068 ~ 150ng/g, 脂肪重量当たり5.0 ~ 15000ng/gで, 都市部において高濃度を示し, 農業地域及びリモート地での蓄積量は低かった。異性体別の蓄積状況は, α -及び γ -HBCDが全地点から検出され, 14地点中5地点で β -HBCDが検出された。また, δ 及び ε -HBCDは全地点において不検出であった。総HBCDs濃度の高かった地点ではHBCD工業製剤の主成分である γ -HBCDが高く, その他の地点では生体内での蓄積が多く報告されている α -HBCDが高割合を占めていた。産卵期の性差及び卵への移行を明らかにするため, オス及びメスを採取し, 筋肉部及び卵塊中のHBCDs濃度を測定した。秋期よりも筋肉中濃度が高く, また卵への移行によりオスに比べてメスの体内濃度は低く, ダイオキシン類(DXNs)や有機塩素系農薬類(OCPs)と同様の傾向であった。卵への移行率は11~20%で, DXNs及びOCPsよりもやや低かった。