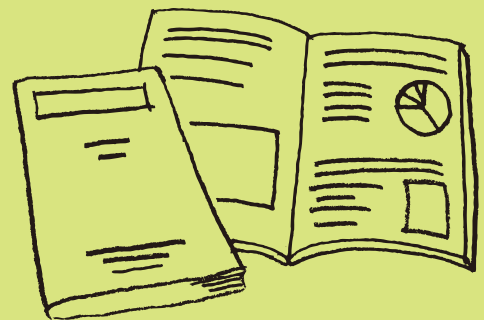


第3 講演発表・論文



講演発表



PM2.5主要成分の地域特性の把握

北九州市環境局環境科学研究所 ○岡田真由、江口芳夫、松岡靖史

1 はじめに

平成21年9月に微小粒子状物質(PM2.5)の環境基準が告示され、当研究所では、平成24年度から3年間、定期サンプリング及び成分分析を行ってきた。今回、その結果をまとめ、PM2.5主要成分における地域特性と長距離移動の影響について考察したので報告する。

2 調査方法

- (1) 採取期間：平成24年度から平成26年度までの3年間、年4回、各季節に14日連続で行った。
- (2) 採取場所：一般環境大気測定局 北九州観測局(局舎屋上)(北九州市小倉北区井堀二丁目7番1号)
- (3) 採取方法：質量濃度は、PM2.5自動計測器PM-712(紀本電子工業(株)製、β線吸収方式)のデータをそのまま用いた。イオン成分および無機元素成分分析用の採取装置は、PM2.5サンプラーLV-250R(柴田科学(株)製)2台を用い、それぞれ石英繊維フィルター(PALL社製、2500QAT-UP)およびサポートリング付きPTFE製フィルター(ワットマン製)を使用した。吸引流速は16.7L/minで、1日あたりの採取時間を午前10時から翌朝の9時まで23時間とし、フィルター交換を行った。
- (4) 成分分析：イオン成分は、フィルター1/2を用い、純水20mlを添加後10分間超音波抽出し、上澄液を0.2μmディスクフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフ(Dionex ICS-1000)で分析した。無機元素は、フィルター1/2を用い、ふっ化水素酸2ml、硝酸5ml、過酸化水素1mlを入れマイクロウェーブ分解(200℃、40分)を行い、ホットプレート上で濃縮させ、HNO₃(5+95)で10mlとし、ICP-MS(Agilent7500ce)にて分析した。内標準としてRh、Reを用いて計29元素を測定した。

3 結果と考察

(1) 質量濃度及びその成分

各年度のPM2.5質量濃度とその成分濃度の年平均値を図1に示す。質量濃度の年平均値は、平成24年度で19.4μg/m³、平成25年度で28.1μg/m³、平成26年度で22.5μg/m³とどの年度においても環境基準の長期基準値である年平均(15μg/m³)を超過した。季節ごとの質量濃度の平均値は、春・秋・冬季に高く、夏季に低かった。

PM2.5の質量濃度に占めるイオン成分の割合について、陰イオンではSO₄、陽イオンでは、NH₄が最も高く、その他NO₃、Cl、Caなどが主要成分となっている。

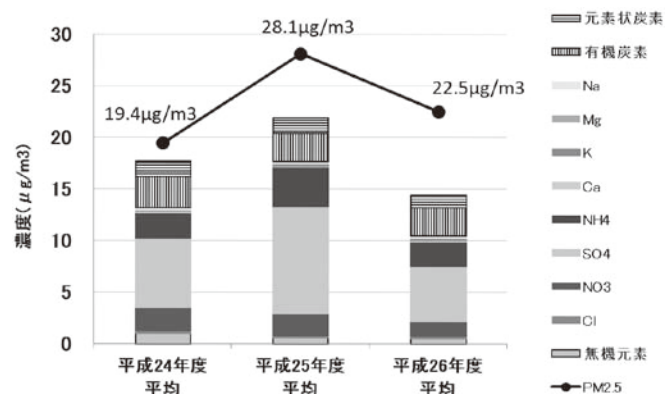


図1 PM2.5質量濃度と成分濃度

(2) 気象現象別PM2.5質量濃度

煙霧、黄砂や降雨の多い日を抜粋し、各日の質量濃度等を図2に示す。

PM2.5質量濃度及びその成分濃度は、黄砂や煙霧観測時に高く、降雨時には低くなる傾向が見られた。

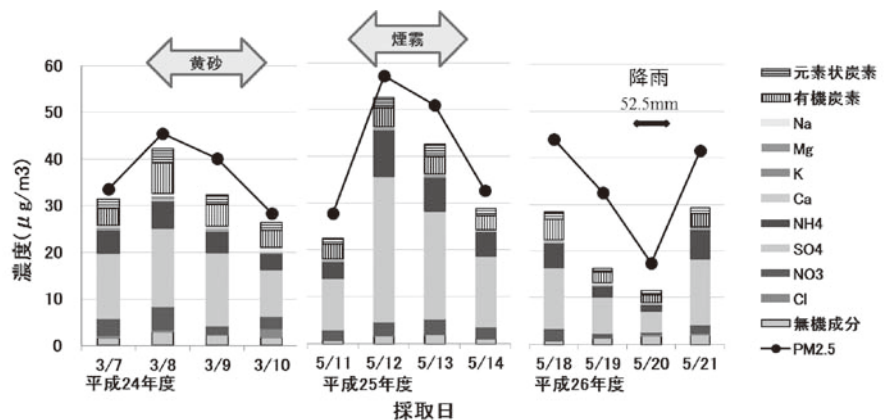


図2 イベント時のPM2.5の変化

(3) PM2.5主要成分の地域特性の把握の試み

PM2.5の起源としては、長距離移動の影響と周辺地域で発生した地域汚染とが挙げられる。そこで、これまでのデータを基に、それぞれの因子を分離することを試みた。

まず、地域汚染の特性を推定するため、長距離移動の影響が大きいとされる煙霧・黄砂観測日や降雨日を除いた日の各成分を平均化した。このうち、NO₃濃度については気温による影響を受けやすいことが知られていることから、当日の気温を考慮した。これらの結果を地域汚染の影響とし、煙霧・黄砂観測日の平均値から地域汚染の推定値を差し引いたものを長距離移動の影響とした。

長距離移動及び地域汚染の影響を図3に示す。長距離移動の影響ではSO₄の濃度が高く、一方地域汚染ではNO₃の濃度が高くなり、これまでの他所での結果を確認する結果

となった。また、無機成分の濃度を比較したものを図4に示す。地域汚染ではNa濃度が高い値となったが、これは北九州観測局が海近くに位置するため海塩起源と推測される。長距離移動の影響では、石炭を燃焼した際に発生する飛灰中に多く含まれるZn、As、Pb濃度が高い値となり、越境汚染を示唆する結果となった¹⁾。

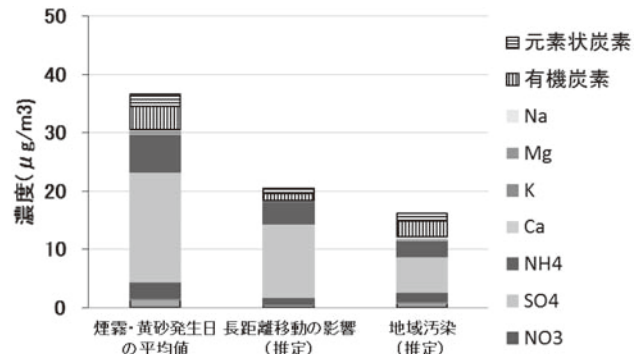


図3 地域特性と長距離移動の分離

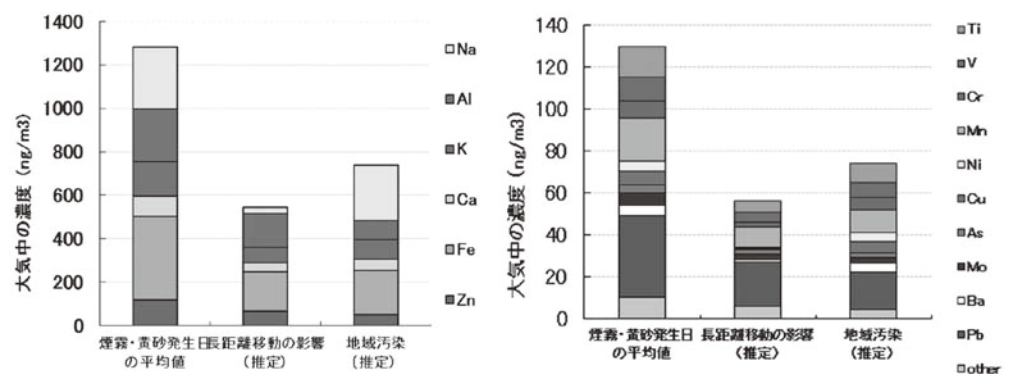


図4 地域特性と長距離移動の分離

1) 鈴木亮太, 吉野彩子, 兼保直樹, 高見昭憲, 林政彦, 原圭一郎, 渡邊泉, 畠山史郎: 長崎県福江島・福岡県福岡市におけるエアロゾル金属成分の特徴と発生源推定, 大気環境学会誌, 49, 15-25 (2014).

1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンの分析法の開発

○江口 芳夫(北九州市環境局環境監視部環境科学研究所)

1 はじめに

環境省委託平成26年度化学物質環境実態調査により、1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン(レゾルシジグリシジルエーテル)の分析法の開発調査を行ったので報告する。

2 構造式及び物理的性状

[分子量(平均分子量)] : 222.23

[融点] : 42.5℃

[沸点] : 147℃ (0.4mmHg)

[密度] : 1.2183g/cm³

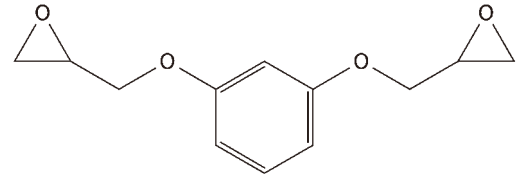
[蒸気圧] : 0.000782mmHg (0.00104hPa*) (25℃) (計算値)

[引火点] : 350 °F (open cup)

[溶解性] : 水 : 9910mg/L (25℃) (計算値)

[log P_{ow}] : 1.23 (計算値)[ヘンリー定数] : 2.8E-10atm·m³/mol (25℃) (計算値)

[用途] : プラスチック添加剤(希釈剤)



CAS番号 : 101-90-6

分子式C₁₂H₁₄O₄

3 分析法

3-1 試薬・器具

【試薬の調製】

〔標準原液〕

レゾルシノールジグリシジルエーテル(RDGE)の標準品を正確に200mg量り取り、アセトンで200mLとして1000 μg/mLの標準原液を調製する。

〔内標準液〕

フェナントレン-d₁₀を正確に20.0mg量り取り、アセトンで20mLとして1000 μg/mLの内標準原液を調製する。ヘキサンで正確に希釈し、5.00 μg/mLの内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

ポリエチレングリコール(PEG) 200をアセトンに溶解して10% PEG溶液とする。標準原液をアセトンで順次希釈し、2.0 ~ 100ng/mLの検量線用標準液を調製する。各濃度の検量線用標準液には、内標準液(5.00 μg/mL) 10 μL及び10% PEG溶液20 μLを添加する。

【器具】

ガラス繊維ろ紙(Watman製GF/B、又はアドバンテック東洋製GA100など)、減圧濾過装置、加圧通水式固相抽出装置、窒素濃縮装置など。

3-2 分析法

【試料の採取及び保存】

試料はガラス容器に採取後、速やかに試験操作を行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料200mLをガラス繊維ろ紙(保留粒子径 1 μm)でろ過し、あらかじめアセトン及び精製水の各10mLを順次通してコンディショニングした固相カートリッジ(Waters製、Sep-Pak Plus C18)にろ液を10mL/minで通水する。通水終了後、固相カートリッジに精製水10mLを通して洗浄し、遠心分離(3000rpm, 10min)及び窒素ガス(約500mL/min, 40min)を通気して乾燥する。固相カートリッジにアセトン5mLをバックフラッシュ法で通液して溶出し、目盛付試験管に受ける。この溶出液を窒素気流により濃縮して1mL定容とし、内標準液(5.00 μg/mL) 10 μL及び10% PEG溶液20 μLを添加して、試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機種 : GC:Agilent6890N、MS:5973N
 使用カラム : J&W DB-5ms 30m×0.25mm×0.25 μm
 カラム温度 : 80℃ (1 min)→10℃ /min→300℃ (3 min)
 注入口温度 : 150℃
 試料導入方法 : スプリットレス(パージ開始時間 1 min)
 試料注入量 : 1 μL
 キャリヤガス : He, 1mL/min (定流量)
 インターフェース温度 : 250℃
 イオン源温度 : 230℃
 イオン化電圧 : 70eV
 検出モード : SIM
 モニターイオン : RDGE m/z 222.1 (定量用)、166.1 (確認用)
 : フェナントレン-d₁₀ m/z 188.1

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μLをGC/MSに注入し、得られた対象物質と内標準物質との濃度比及び対象物質と内標準物質との面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μLをGC/MSに注入し、対象物質と内標準物質のピーク面積比から試験液中の対象物質の検出量を求める。

〔装置検出下限値 (IDL) 及び測定方法の検出下限値 (MDL) 定量下限値 (MQL)〕

本分析に用いたGC/MSのIDLを表1に、本測定法におけるMDL及びMQLを表2に示す。

表1 IDLの算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量(L)	最終液量(mL)	IDL試料換算値(ng/L)
RDGE	0.91	0.2	1.0	4.5

表2 MDL及びMQL算出の結果

物質名	試料	試料量(L)	最終液(mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
RDGE	河川水(遠賀川)	0.2	1.0	9.7	25
	海水(洞海湾)	0.2	1.0	4.5	12

〔検量線〕

検量線を図1及び図2に示す。

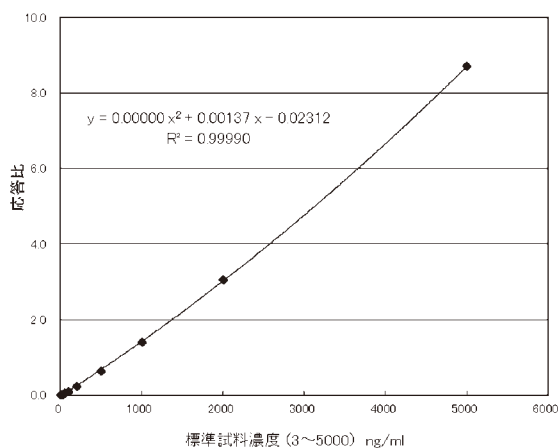


図1 検量線
対象物質濃度範囲 3.0 ~ 5000ng/mL

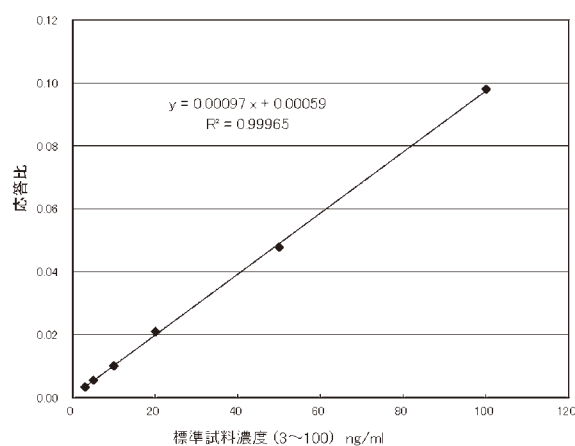


図2 検量線
対象物質濃度範囲 3.0 ~ 100ng/mL

[マススペクトルとクロマトグラム]

対象物質のマススペクトルと標準液のクロマトグラムを図3及び図4に示す。

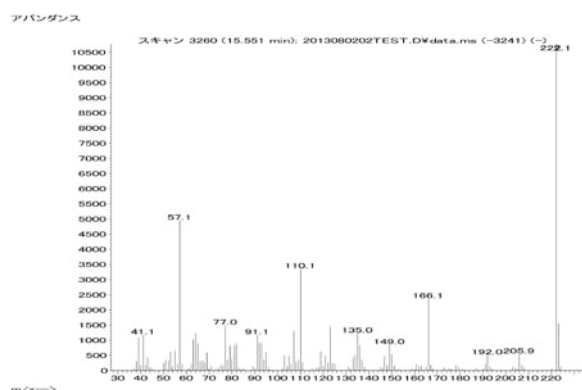


図3 RDGEのマススペクトル

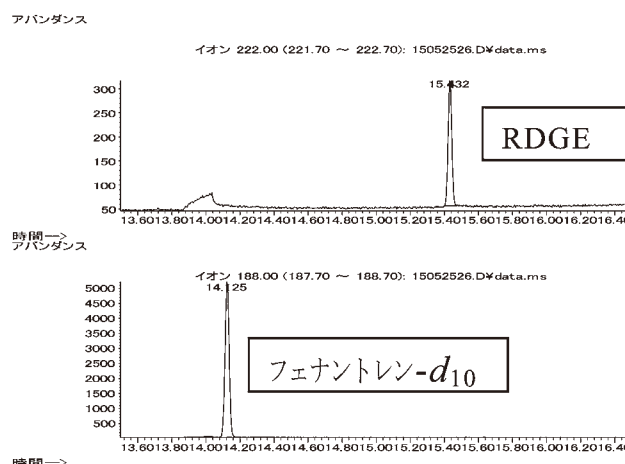


図4 標準液(RDGE 50ng/mL)のクロマトグラム

4 添加回収試験

添加回収実験結果を表3に示す。海水は洞海湾で、河川水は遠賀川で採取したものを使用した。

表3 添加回収試験結果

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
海水	200	無添加	1	ND	—	—
	200	5	7	24.83	99	4.6
河川水	200	無添加	1	ND	—	—
	200	5	7	24.14	97	10

5 分解性スクリーニング試験

分解性スクリーニング試験結果を表4に示す。

対象物質は、以下の条件では、7日後の残存率が約半分に減少した。

表4 分解性スクリーニング試験結果

pH	試験数	初期濃度 (ng/L)	1時間後の残存率 (%)	7日間後の残存率 (%)	
				暗所	明所
5	2	250	95	51	—
7	2	250	96	54	59
9	2	250	101	57	—

6 保存性試験

保存性試験結果を表5に示す。分解性スクリーニング試験の結果と同様、環境試料中においても、対象物質の7日後の残存率が約半分に減少した。

表5 保存性試験結果

試料名	試験数	初期濃度 (ng/L)	残存率(%)			
			7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	遠賀川	2	94	64	—	—
海水	洞海湾	2	95	60	—	—
標準液	MDLの10倍程度	2	50	102	102	101
	検量線最高濃度	2	500	102	105	102

7 まとめ

本法は水質試料のRDGEの定量が可能であり、MDLは9.7ng/L、MQLは25ng/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それぞれ99%及び97%であった。河川水及び海水試料からはRDGEは検出されなかった。

RDGEは水中での保存性が悪いため、採取後速やかに分析に供する必要がある。固相抽出法を用いる限りは、河川水で2日以内、海水で採水当日に分析すれば、残存率80%の範囲内で分析できる。