

資料編

- 分析方法（化学分析、農薬／POPs）
- 用語解説

1. 金属成分分析

金属成分の試料分析方法を以下に示す。また、分析フローを図 1-1 に示す。

【前処理法】

試料ろ紙をテフロン製容器に移し、フッ化水素酸 3mL、硝酸 5mL を加え密栓し、マイクロウェーブ（以下 MW）分解装置で 1 時間分解処理を行った。放冷後分解液を 20mL に定容し、測定試料とした。

【測定法】

測定試料液中の金属類は、ICP 質量分析計を用いて測定を行った。金属成分の定量下限値を表 1-1 に示した。

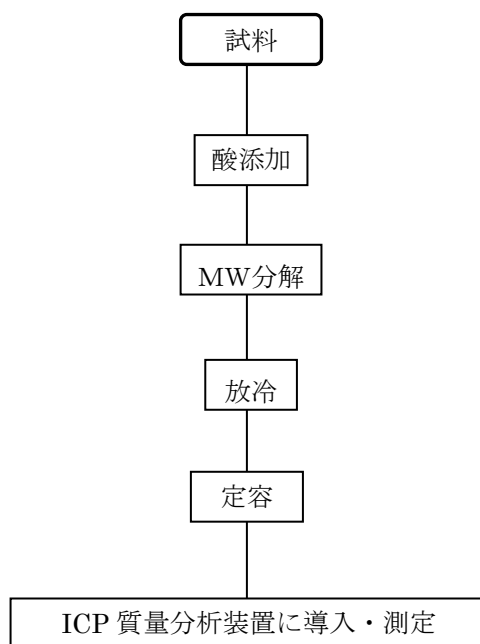


図 1-1 金属成分の分析フロー

表 1-1 定量下限値の目安

(単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

項目	定量下限値の目安
Al	0.1

* 定量下限値の目安は、トラベルブランクを含むすべての試料について適用した。

2. イオン成分

イオン成分の分析方法を以下に示す。また、分析フローを図 2-1 に示す。

【分析項目】

Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

【前処理法】

試料ろ紙をポリエチレン製容器に移し、純水 20mL を加え密栓し、20 分間超音波抽出を行った。抽出液を $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、測定試料とした。

【測定法】

測定試料液中の各種イオンは、イオンクロマトグラフを用いて測定した。表 2-1 に定量下限値を示した。

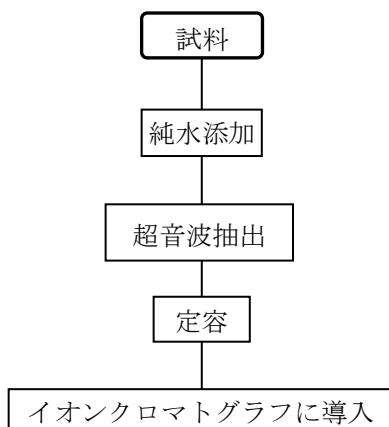


図 2-1 イオン成分の分析フロー

表 2-1 定量下限値の目安

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

項目	定量下限値の目安	項目	定量下限値の目安
Na^+	0.1	Ca^{2+}	0.5
NH_4^+	0.5	SO_4^{2-}	1.0
NO_3^-	0.2		

* 定量下限値の目安は、トラベルブランクを含むすべての試料について適用した。

3. POPs 成分分析

3.1 POPs等抽出方法

3.1.1 石英ろ紙の抽出方法

石英ろ紙の抽出方法を図 3-1 に示す。

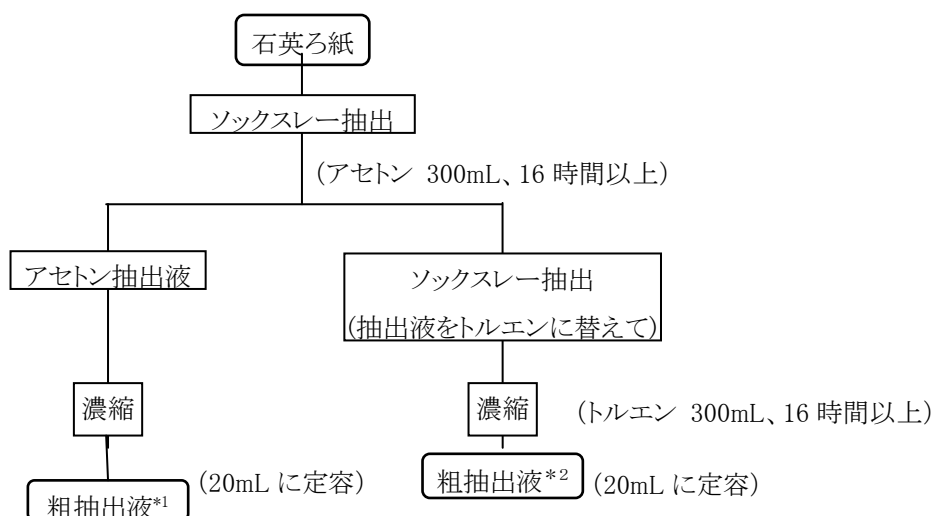


図 3-1 石英ろ紙の抽出方法

3.1.2 ポリウレタンフォーム、活性炭素繊維フェルトの抽出方法

ポリウレタンフォームの抽出方法を図 2-2 に、活性炭素繊維フェルトの抽出方法を図 3-3 に示す。

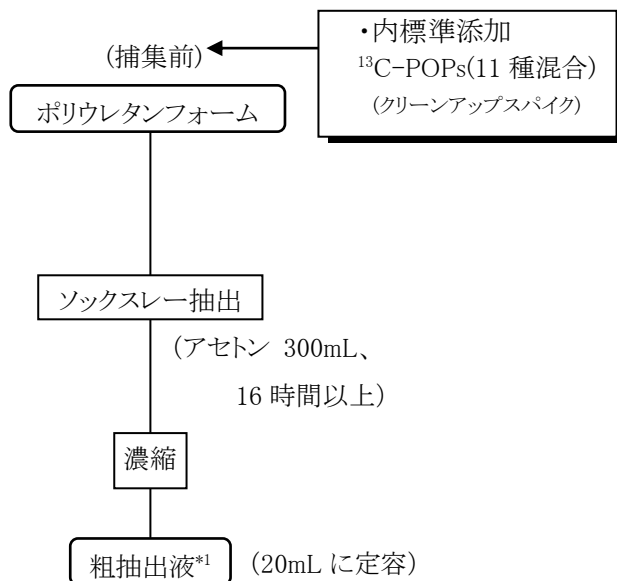


図 3-2 ポリウレタンフォームの抽出方法

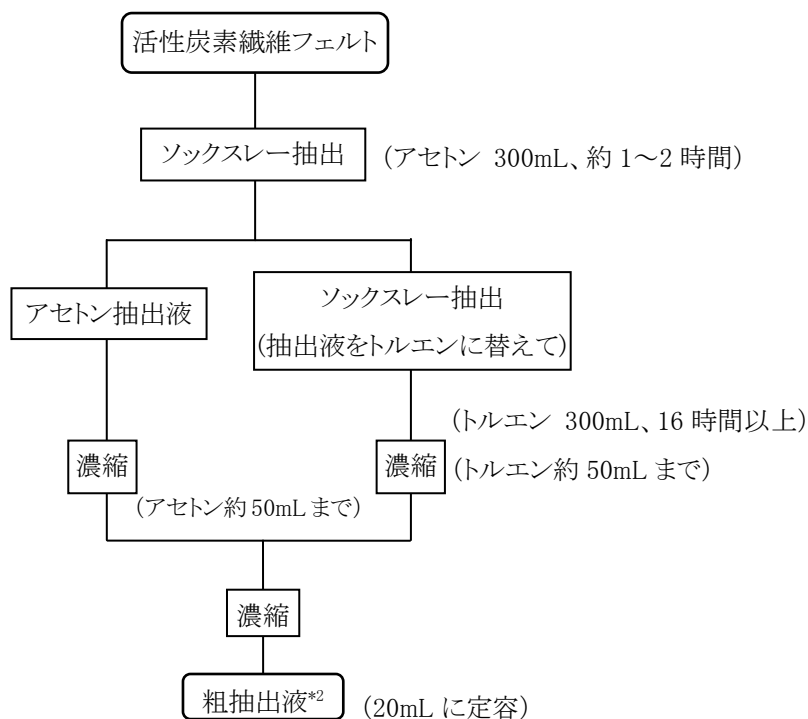
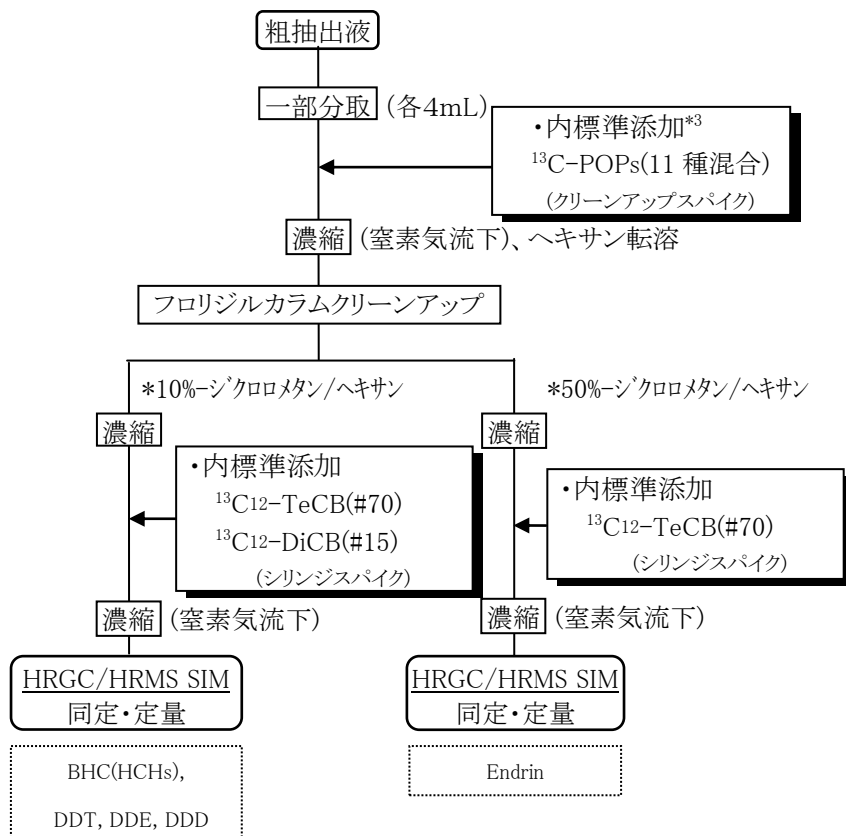


図 3-3 活性炭素繊維フェルトの抽出方法

精製時、ポリウレタンフォームの粗抽出液(*1)と活性炭素繊維フェルトの粗抽出液(*2)は等量混合して分析に供した。

3.2. POPs 等精製方法

BHC (HCHs)、DDT 類、エンドリン分析用の精製方法を図 3-4 に、ジクロロボス、クロロタロニル分析用の精製方法を図 3-5 に、ダイアジノン、フェニトロチオン、クロルピリホス、プロチオホス分析用の精製方法を図 3-6 に示す。



粗抽出液への内標準添加 (*3) は、ろ紙の粗抽出液に対してのみ行った。

図 3-4 BHC (HCHs)、DDT 類、エンドリン分析用の精製方法

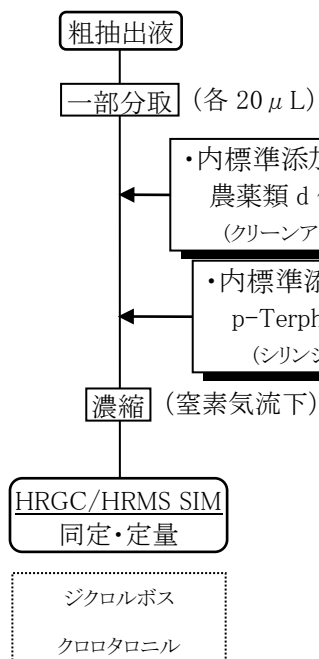


図 3-5 ジクロロボス、クロロタロニル分析用の精製方法

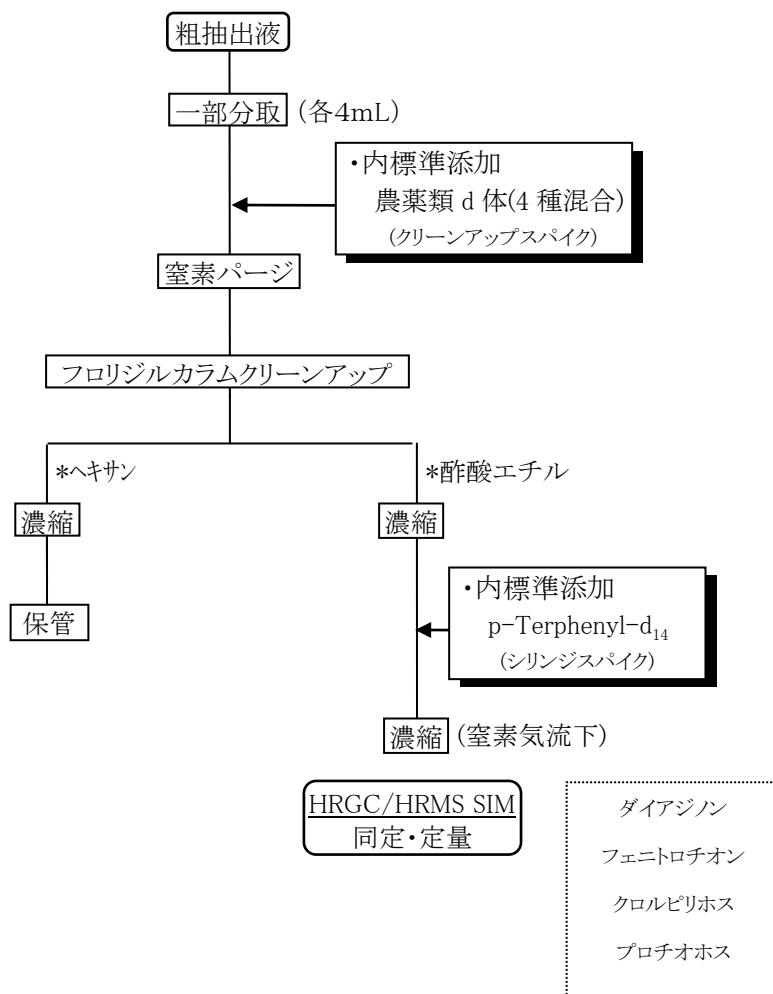


図 3-6 ダイアジノン、フェニトロチオン、クロルピリホス、プロチオホス分析用精製方法

3.3 BHC (HCHs)、DDT類、エンドリンの分析方法

分析はガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) にて SIM (Selected Ion Monitoring) 法により行った。

3.3.1 分析条件

(平成 20・21 年度分析条件)

分析機器名 Waters/MICROMASS 社製 ガスクロマトグラフィー質量分析計
AUTOSPEC ULTIMA GC部 HEWLETT PACKARD HP-6890

GC部操作条件
分離カラム(1) DB-17HT (Agilent Technologies/J&W)
fused silica capillary column 30m×0.32mm(id), 0.15µm
カラム温度(1) 120 °C → 160 °C → 220 °C → 300 °C
(1min) (20 °C/min) (0min) (3 °C/min) (0min) (10 °C/min) (3min)
分離カラム(2) DB-5MS (Agilent Technologies/J&W)
fused silica capillary column 60m×0.32mm(id), 0.25µm
カラム温度(2) 150 °C → 255 °C → 300 °C
(1 min) (3 °C/min) (0 min) (10 °C/min) (7 min)
注入法 オンカラム注入法

MS部条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35eV
イオン化電流	500µA
加速電圧	8kV
インターフェース温度	300 °C
イオン源温度	300 °C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

(平成 22 年度分析条件)

分析機器名

- ・ガスクロマトグラフ : HP6890 (Agilent 社)
- ・質量分析計 : Autospec-Premier (Waters 社)

GC 操作条件

分離カラム : DB-17HT (J&W 社) 内径:0.32 mm 長さ:60 m 膜厚:0.15 µm
カラム温度 : 120°C → 170°C → 230°C → 300°C
(1分) (20°C/分) (1.5°C/分) (20°C/分) 5分間保持
試料導入部温度 : 250°C 試料導入方式 : スプリットレス注入
試料注入量 : 2 µL キャリヤーガス : ヘリウム (120 kPa 定圧)
トランスファーライン温度 : 280°C

MS 操作条件

イオン化方法 : 電子衝撃イオン化法
イオン検出方法 : ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法
電子加速電圧 : 36 V イオン化電流 : 500 µA
イオン源温度 : 280°C イオン加速電圧 : 8 kV
分解能(10%vallay) : 10000

設定質量数	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
DDT(M- CCl_3)	235.0081	237.0053	
DDE(M- Cl_2)	246.0003	247.9975	
DDD(M- $CHCl_2$)	235.0081	237.0053	
Endrin(M- C_5H_6ClO)		262.8570	264.8541
HCH(M- H_2Cl_3)	180.9379	182.9349	
$^{13}C_{12}$ -DDT(M- CCl_3)	247.0483	249.0454	
$^{13}C_{12}$ -DDE(M- Cl_2)	258.0405	260.0376	
$^{13}C_{12}$ -DDD(M- $CHCl_2$)	247.0483	249.0454	
$^{13}C_{12}$ -Endrin(M- C_5H_6ClO)		269.8804	271.8775
$^{13}C_6$ -HCH(M- H_2Cl_3)	186.9580	188.9550	
$^{13}C_{12}$ -4,4'-DiCB(IUPAC #15)	234.0406	236.0376	
$^{13}C_{12}$ -2,3',4',5'-TeCB(IUPAC #70)	301.9626	303.9597	

3.3.2 同定及び定量

各分析対象物質と ^{13}C -内標準物質について各化合物でイオン強度の強い親イオン又はフラグメントイオンの内 2 つをモニターし、各分析対象物質の溶出する位置に相当するピークで、各 2 つのイオンの面積比率が標準品とほぼ同じで、天然同位体比の理論値に対して $\pm 15\%$ 以内のものを目的物質として同定した。

内標準物質の添加量を基準に相対感度を用いて、内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。

同定、定量に用いた標準物質を表 3-1 に示す。

表 3-1 同定・定量に用いた標準物質

Native Standards	
o,p'-DDT	Cambridge Isotope Laboratories 製
p,p'-DDT	Cambridge Isotope Laboratories 製
o,p'-DDE	Cambridge Isotope Laboratories 製
p,p'-DDE	Cambridge Isotope Laboratories 製
o,p'-DDD	Cambridge Isotope Laboratories 製
p,p'-DDD	Cambridge Isotope Laboratories 製
Endrin	Cambridge Isotope Laboratories 製
α-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
β-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
γ-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
δ-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
Internal Standards	
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDT	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDT	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDE	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDE	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDD	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDD	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -Endrin	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₆ -α-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₆ -β-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₆ -γ-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₆ -δ-HCH	Cambridge Isotope Laboratories 製
¹³ C ₁₂ -4,4'-DiCB(#15)	Wellington Laboratories 製(シリンジスパイク)
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB(#70)	Wellington Laboratories 製(シリンジスパイク)

3.4 プロチオホス、フェニトロチオン、クロルピリホス、ジクロロポス、クロロタロニル、ダイアジノンの分析方法

分析はガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) にて SIM (Selected Ion Monitoring) 法により行った。

3.4.1 分析条件

(平成 20・21 年度分析条件)

分析機器名	Waters/MICROMASS 社製 ガスクロマトグラフィー質量分析計 AUTOSPEC ULTIMA GC部 Agilent Technologies HP-6890
GC部操作条件	
分離カラム	DB-5 (Agilent Technologies/J&W) fused silica capillary column 30m×0.25mm(id),0.25μm
カラム温度	80 °C → 300 °C (2 min) (10 °C/min) (0min)
注入方法	オンカラム注入法

MS部条件	
イオン化方法	EI
イオン化電圧	35eV
イオン化電流	500μA
加速電圧	8kV
インターフェース温度	300 °C
イオン源温度	290~300 °C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

(平成 22 年度分析条件)

分析機器名

- ・ガスクロマトグラフ : HP6890 (Agilent 社)
- ・質量分析計 : Autospec-Premier (Waters 社)

GC 操作条件

分離カラム : VF-5MS (Varian 社) 内径:0.25 mm 長さ:30 m 膜厚:0.25 μ m
 カラム温度 : 80°C → 240°C → 300°C
 (2分) (5°C/分) (30°C/分) 5分間保持

試料導入方式 : オンカラム注入 試料注入量 : 1 μ L

キャリアーガス : ヘリウム (1.0 mL/min 定流量) トランスファーライン温度 : 280°C

MS 操作条件

イオン化方法 : 電子衝撃イオン化法

イオン検出方法 : ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

電子加速電圧 : 36 V イオン化電流 : 500 μ A

イオン源温度 : 280°C イオン加速電圧 : 8 kV

分解能(10%vallay) : 10000

設定質量数

Dichlorvos	[M-C]	定量用	M ⁺	184.9771
		確認用	(M+2) ⁺	186.9743
Diazinon	[M]	定量用	M ⁺	304.1010
	[M-C ₂ H ₅ +H]	確認用	M ⁺	276.0698
Chlorothalonil	[M]	定量用	(M+2) ⁺	265.8786
		確認用	M ⁺	263.8816
Fenitrothion	[M-OH]	定量用	M ⁺	260.0146
	[M]	確認用	M ⁺	277.0174
Chlorpyrifos	[M-C]	定量用	M ⁺	313.9574
		確認用	(M+2) ⁺	315.9545
Protiofos	[M-C]	定量用	M ⁺	308.9940
		確認用	(M+2) ⁺	310.9910
Dichlorvos-d ₆	[M-C]	定量用	M ⁺	191.0147
		確認用	(M+2) ⁺	193.0119
Diazinon-d ₁₀	[M]	定量用	M ⁺	314.1638
	[M-C ₂ H ₅ +H]	確認用	M ⁺	286.1325
Fenitrothion-d ₆	[M-OH]	定量用	M ⁺	266.0523
	[M]	確認用	M ⁺	283.0551
Chlorpyrifos-d ₁₀	[M-C]	定量用	M ⁺	324.0202
		確認用	(M+2) ⁺	326.0173
p-Terphenyl-d ₁₄ (シリンスパイク)	[M]	定量用	M ⁺	244.1974
		確認用	(M+1) ⁺	245.2008

3.4.2 同定及び定量

各分析対象物質と p-Terphenyl-d₁₄ について各化合物でイオン強度の強いフラグメントイオンの内 2 つをモニターし、各分析対象物質の溶出する位置に相当するピークで、各 2 つのイオンの面積比率が標準品とほぼ同じで、天然同位体比の理論値に対して ±15% 以内のものを目的物質として同定した。

内標準物質の添加量を基準に相対感度を用いて、内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。同定、定量に用いた標準物質を表 3-2 に示す。

表 3-2 同定、定量に用いた標準物質

Native Standards	Internal Standards
Dichlorvos	Dichlorvos-d ₆
Diazinon	Diazinon-d ₁₀
Chlorothalonil	
Fenitrothion	Fenitrothion-d ₆
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-d ₁₀
Protiofos	
	p-Terphenyl-d ₁₄ (シリンジスパイク)

3.5 使用した内標準物質の種類及び添加量

分析に使用した内標準物質の種類及び添加量を表 3-3 に示す。

表 3-3 使用した内標準物質の種類及び添加量

	クリーンアップスパイク		シリンジスパイク
	PUF+ACF	ろ紙	GC-MS 測定前添加
	捕集前添加	分取後添加	
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDT	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDT	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDD	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDD	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -o,p'-DDE	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -p,p'-DDE	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -Endrin	2ng	2ng	—
¹³ C ₆ -α - BHC (¹³ C ₆ -α - HCH)	2ng	2ng	—
¹³ C ₆ -β - BHC (¹³ C ₆ -β - HCH)	2ng	2ng	—
¹³ C ₆ -γ - BHC (¹³ C ₆ -γ - HCH)	2ng	2ng	—
¹³ C ₆ -δ - BHC (¹³ C ₆ -δ - HCH)	2ng	2ng	—
¹³ C ₁₂ -4,4'-DiCB(IUPAC#15)	—	—	0.25ng
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB(IUPAC# 70)	—	—	0.25ng
	クリーンアップスパイク		シリンジスパイク
	分取後添加		GC-MS 測定前添加
Dichlorvos-d ₆	1ng		—
Diazinon-d ₁₀	1ng		—
Fenitrothion-d ₆	1ng		—
Chlorpyrifos-d ₁₀	1ng		—
p-Terphenyl-d ₁₄	—		1ng

「PUF」はポリウレタンフォーム、「ACF」は活性炭素繊維フェルトを示す。DDT 類、Endrin、BHC (HCHs) の内標準物質は捕集前にポリウレタンフォーム (PUF) に添加した。

3.6 調査対象物質の検出下限

分析時の調査対象物質の検出下限を表 3-4 に示す。

表 3-4 調査対象物質の検出下限

	検出下限 (pg/m ³)
o,p'-DDT	0.1
p,p'-DDT	0.1
o,p'-DDE	0.07
p,p'-DDE	0.1
o,p'-DDD	0.1
p,p'-DDD	0.1
エンドリン	0.1
α -BHC (α -HCH)	0.07
β -BHC (β -HCH)	0.1
γ -BHC (γ -HCH)	0.1
δ -BHC (δ -HCH)	0.1
ジクロルボス	2
ダイアジノン	0.1
クロロタロニル	2
フェニトロチオン	0.1
クロルピリホス	0.1
プロチオホス	0.1

用語解説

黄砂

主として大陸の黄土地帯で吹き上げられた多量の砂じんが空中に飛揚し、天空一面を覆い、徐々に降下する現象。はなはだしいときは天空が黄かつ色となり、太陽が著しく光輝を失い、雪面は色づき、地物の面には砂じんが積もったりすることもある。（地上気象観測指針より）

現在、気象台や測候所では目視により、黄砂現象を判断している。1989年より前は、視程が10km未満となるような黄砂現象を記録していたが、それ以降は10km以上でも明らかに黄砂現象と判断した場合は記録されている。

煙霧

肉眼では見えないごく小さい乾いた粒子が、大気中に浮遊している現象。数が多いために空気が乳白色に濁って見える。遠距離の明るい物体や光源は、煙霧を通して見ると黄色味を帯びるか赤っぽい色に見え、一方暗い物体は青色がかって見える。これは主に煙霧の粒子による光の散乱効果である。これらの粒子はそれ自身の色をもつことがあり、その場合にはその色が景色を色づける。煙霧の中の相対湿度は、75%未満のことが多い。（地上気象観測指針より）

Haze (ヘイズ)

世界気象資料での haze は、日本での煙霧を意味する英語である。

SPM

粒径 $10\mu\text{m}$ 100%カット時の浮遊粒子状物質のことで、日本の環境基準に適用されている。

PM₁₀

大気中に浮遊する粒子のうち粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子 (50%カット) のことをいう。米国、韓国などではこの値で環境基準が決められている。

PM_{2.5}

大気中に浮遊する粒子のうち粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 (50%カット) の微小粒子のことをいう。PM_{2.5} は健康への影響が大きいと考えられることから、日本では2009年に新しく環境基準が設定された。

後方流跡線

任意の地点を任意の時間に通過する空気塊が時間とともにどのような経路をたどって進んでいくのかを風速などの気象データから追跡する手法のことである。気塊がどこから来たのかを時間を遡って追跡する方法を後方流跡線解析、どこへ行くのかを時間を進めて追跡する方法を前方流跡線解析と呼ぶ。この解析には、アメリカ NOAA の HYSPLIT がよく使われている。

CFORS (Chemical weather FORecasting System)

CFORS (化学天気予報システム) は、九州大学応用力学研究所(RIAM)の鶴野伊津志教授らによって開発された、アジア域における大気汚染物質などの分布を予報するシステムで土壌性ダスト(dust)と硫酸塩エアロゾル (sulfate) が表示される。2001年まで九州大学で運用された後、2002年に地球環境研究センター(CGER)のサポートにより国立環境研究所(NIES)に移設され定常運用されている。

ライダー

ライダー(Lidar)とはレーザーを光源とするレーダー手法で Light Detection and Ranging を略したものである。大気観測を目的とするライダーでは、通常、パルスレーザー光を大気中へ発射し、大気中のエアロゾル (浮遊粒子状物質) や分子による後方散乱光を測定する。レーザーを送信した時間から信号を受信するまでの時間遅れから距離が求まり、受信光強度からレーザーの光路に沿った散乱係数の分布が得られる。