

# 平成 27 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果

大気環境部

齋藤 由実子 栗原 伸義 舘野 雄備<sup>1</sup>

篠崎 絵美 石原島 栄二 島津 真輝<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>工業振興課、<sup>2</sup>元公害研究嘱託員)

## 1 はじめに

有害大気汚染物質については、大気汚染防止法により「継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある（長期毒性を有する）物質で大気汚染の原因となるもの」と定められている。

栃木県では、平成9年10月から「有害大気汚染物質モニタリング指針」<sup>1)</sup>に基づき、有害大気汚染物質モニタリング調査を実施している。

その後、平成22年10月の中央環境審議会大気環境部会からの「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第九次答申）」を受け、人への健康影響への可能性がある物質のうち、ある一定程度を超える濃度で検出されている物質、または重篤な影響を有し一定の暴露性のある物質とされる23物質を優先取組物質とすることに見直された。また併せて、ヒ素及びその化合物に係る指針値が設定された。

さらに、「PRTR データを活用した大気濃度シミュレーションの実施等により、モニタリングの効率化を検討すること」とされたことを受け、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正が行われた。その中で、これまでの地域分類（一般環境、固定発生源、沿道）に加え、全国標準監視地点（全国的な視点を踏まえ、測定可能なすべての優先取組物質の大気環境の全般的な状況とその経年変化の把握を目的に選定される測定地点）と地域特設監視地点（全国標準監視地点以外の地点で地域的な視点を踏まえ、他都道府県からの移流及びこれまでの継続性の観点等地域の実情に応じた目的で選定される測定地点）という2つの分類が設定された。

さらに平成26年4月の第十次答申を受け、マンガン及び無機マンガン化合物について指針値が設定された。

本報告は、優先取組物質のうちの21物質について、平成27年度に実施した有害大気汚染モニタリング調査をまとめたものである。

## 2 調査概要

### 2.1 調査地点

#### (1) 一般環境 (2 地点)

大田原市（県北健康福祉センター）

… 全国標準監視地点

栃木市（栃木市水道庁舎）… 全国標準監視地点

#### (2) 固定発生源周辺 (4 地点)

足利市（足利市河南消防署南分署）

… 全国標準監視地点

下野市（石橋高校）

… 地域特設監視地点

那須塩原市（下井口公民館）… 地域特設監視地点

（ジクロロメタンのみ実施）

真岡市（長沼中学校）

… 地域特設監視地点

（マンガンのみ実施）

### 2.2 調査期間

平成27年4月～平成28年3月の1年間に原則として月1回、24時間サンプリングした。

### 2.3 調査対象物質

#### (1) 揮発性有機化合物 (VOCs) : 12 物質

アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、酸化エチレン、塩化メチル、トルエン

#### (2) 重金属類 : 6 物質

ニッケル化合物（ニッケル）、ヒ素及びその化合物（ヒ素）、ベリリウム及びその化合物（ベリリウム）、マンガン及びその化合物（マンガン）、クロム及びその化合物（クロム）、水銀及びその化合物（水銀）

#### (3) 多環芳香族炭化水素 : 1 物質

ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)

以後、重金属類と多環芳香族炭化水素については、( ) 内の略称で記述することとする。

#### (4) アルデヒド類 : 2 物質

アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド

### 2.4 試料採取及び分析方法<sup>2)</sup>

#### 2.4.1 揮発性有機化合物（酸化エチレン以外）

あらかじめN<sub>2</sub>ガスで洗浄後、13Pa以下に減圧した容量6Lの真空キャニスター（レステック製SilcoCan）に、流量3～4 mL/分で大気試料を採取した。これを大気自動濃縮装置（GLサイエンス製ACS-2100）を用いて濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（アジレント製7890A及び5975C）により測定した。なお、カラムはアジレント製DB-1（内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.0 μm）を使用した。

#### 2.4.2 酸化エチレン

臭化水素酸含浸グラファイトカーボン系吸着剤が充填

された捕集管（スベルコ製 ORBO-78）に、流量 0.7L/分で大気試料を採取し 2-ブロモエタノールとして捕集した。これをトルエン-アセトニトリル混合溶媒で抽出して試験液を調製し、ガスクロマトグラフ質量分析計（アジレント製 6890 及び 5973）により測定した。なお、カラムはアジレント製 DB-WAX（内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μm）を使用した。

#### 2.4.3 重金属類（水銀以外）

ハイボリウムエアサンプラー（柴田科学製 HV-1000F）を用い、あらかじめデシケータで乾燥しておいた石英フィルター（アドバンテック製 QR-100）に大気試料を流量 1,000L/分で捕集した。このフィルターに硝酸、過酸化水素水及びフッ化水素酸を加え、圧力容器を用いてマイクロウェーブ（マイルストーン製 ETHOS-1）で加熱分解後、誘導結合プラズマ質量分析計（アジレント製 7500ce）による同時分析を実施した。なお、クロムは全クロムとして測定した。

#### 2.4.4 水銀及びその化合物

携帯型ガス採取装置（日本インスツルメンツ製 PS-4）を用い、0.5L/分の流量で大気試料中の水銀を捕集管（日本インスツルメンツ製 M-160）に金アマルガムとして捕集し、加熱気化冷原子吸光法による水銀分析計（日本インスツルメンツ製 MA-2000）で測定した。なお、捕集管はあらかじめ空焼きしたものを用いた。

#### 2.4.5 多環芳香族炭化水素

サンプリングは重金属類と同様な方法で行った。試料採取後、フィルターを直径 47mm の円形に打ち抜き、ジクロロメタンで抽出し、濃縮後アセトニトリルに再溶解したものを試験液とし、蛍光検出器を装備した高速液体クロマトグラフ（日本分光製 LC-2000 Plus）で測定した。

#### 2.4.6 アルデヒド類

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルが充填された捕集管（GL サイエンス製 GL-Pak mini AERO DNPH）を用いて、流量 0.1 L/分で大気試料を採取した。捕集管からアセトニトリルで抽出して試験液を調製し、UV 検出器を装備した高速液体クロマトグラフ（日本分光製 LC-2000 Plus）により測定した。

### 3 調査結果

#### 3.1 揮発性有機化合物（VOCs）

地点別の年平均値を表 1 に示す。

環境基準が設定されている 4 物質（ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン）、及び指針値が設定されている 5 物質（アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン）については、全物質とも全地点において、それぞれの基準値または指針値を下回る濃度であった。

一般環境に分類される大田原市は、1,3-ブタジエン及びトルエンを除き全物質とも最も低い年平均値を示した。

これらのうち、塩化ビニルモノマーは栃木市で、アクリロニトリル、ベンゼン及び塩化メチルは下野で、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンは足利市でそれぞれ値が高かった。特にトリクロロエチレンは他地点よりも 2～9 倍程度、濃度が高かった。

1,3-ブタジエンは、一般環境の栃木市の平均値が、 $0.069 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も低く、固定発生源周辺の下野市が  $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も高い値を示した。トルエンについては、栃木市が  $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も低く、足利市が  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も高い値となり、その差は 2 倍を超えていたが、下野市においても一般環境の 2 地点よりも 2 倍近く濃度が高かった。ジクロロメタンについては、那須塩原市が  $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も高い値を示した。那須塩原市は地域特設監視地点であり、ジクロロメタンの発生が懸念される事業所周辺であることによる影響と考えられ、今後推移を注視する必要がある。なお、クロロホルム及び 1,2-ジクロロエタンについては、いずれの地点においても同程度の年平均値となり、地点間差は見られなかった。

また、大田原市、栃木市、下野市及び足利市の測定結果について前年度の結果（年平均値）<sup>3)</sup> と比較すると、いずれの地点においても、塩化ビニルモノマーは低下し、1,2-ジクロロエタン及びベンゼンは同程度、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは上昇していた。アクリロニトリル及びジクロロメタンも大田原市を除き上昇傾向であった。また、1,3-ブタジエンは大田原市で値がやや上昇したが、他の地点では同程度であり、クロロホルム、塩化メチル及びトルエンについては足利市でやや上昇したが、他地点では同程度であった。総じて前年度と同レベルか上昇した物質が多かった。

#### 3.2 重金属類

地点別の年平均値を表 2 に示す。

指針値が設定されているニッケル、ヒ素、マンガン及び水銀については、全地点においてそれぞれ指針値を下回る濃度であった。

水銀を除き、大田原市で全地点の中で最も低い年平均値を示し、ニッケル、ヒ素及びベリリウムは下野市で最も高い年平均値を示した。なお、水銀の各地点の年平均値は、 $2.0 \sim 2.2 \text{ng}/\text{m}^3$  と、地点間の差はほとんどなかった。足利市は、マンガン及びクロムの濃度が全地点のうち最も高かった。

前年度の結果<sup>3)</sup> と比較すると、大田原市のクロム、栃木市のニッケル、足利市のクロムの値がやや増加した他はやや低めか同程度の濃度であった。

#### 3.3 多環芳香族炭化水素

地点別年平均値を表 3 に示す。

大田原市の B[a]P の年平均値が  $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も低く、栃木市が  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と最も高い値を示した。前年度と比較すると、大田原市で低下した以外は概ね同程度の濃度であった。

### 3.4 アルデヒド類

地点別年平均値を表4に示す。

アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドの濃度は、いずれも大田原市が全地点の中で最も低く、下野市が最も高かった。また、各地点のアセトアルデヒドとホルムアルデヒドの濃度の年平均値をプロットすると、両者は極めて強い相関 ( $R^2=0.9983$ ) を示していた。

また、いずれの地域でもホルムアルデヒドの方がアセトアルデヒドよりも濃度が高かった。前年度と比較すると、大田原市は両物質ともに、栃木市ではホルムアルデヒドが減少傾向であったが、栃木市のアセトアルデヒド及び下野市と足利市の両物質は同程度の濃度であった。

### 4 参考文献

- 1) 環境省大気保全局, 「有害大気汚染物質モニタリング指針」, 平成9年2月12日
- 2) 環境省環境管理局大気環境課, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成23年3月)
- 3) 栃木県保健環境センター年報, 第20号, 2015

表1 揮発性有機化合物の大気中濃度

測定地点	大気中濃度年平均値 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (測定回数 [回/年])						環境基準値 及び指針値 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
	一般環境		固定発生源周辺				
	大田原	栃木	下野	足利	那須塩原		
アクリロニトリル	0.023 (11)	0.047 (12)	0.12 (12)	0.065 (12)	- (-)		2
塩化ビニルモノマー	0.016 (12)	0.028 (12)	0.021 (12)	0.024 (12)	- (-)		10
クロロホルム	0.18 (12)	0.18 (12)	0.18 (12)	0.19 (12)	- (-)		18
1,2-ジクロロエタン	0.11 (12)	0.11 (12)	0.11 (12)	0.12 (12)	- (-)		1.6
ジクロロメタン	1.4 (12)	1.9 (12)	2.1 (12)	3.1 (12)	6.8 (12)		150
テトラクロロエチレン	0.073 (12)	0.12 (12)	0.13 (12)	0.15 (12)	- (-)		200
トリクロロエチレン	0.24 (12)	1.1 (12)	0.36 (12)	2.2 (12)	- (-)		200
1,3-ブタジエン	0.084 (12)	0.069 (12)	0.12 (12)	0.091 (12)	- (-)		2.5
ベンゼン	0.70 (12)	0.89 (12)	1.1 (12)	0.95 (12)	- (-)		3
酸化エチレン	0.065 (12)	0.088 (12)	- (-)	- (-)	- (-)		-
塩化メチル	1.4 (12)	2.1 (12)	2.3 (12)	1.9 (12)	- (-)		-
トルエン	6.1 (12)	5.5 (12)	11 (12)	14 (12)	- (-)		-

表2 重金属類の大気中濃度

測定地点	大気中濃度年平均値 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ] (測定回数 [回/年])						環境基準値 及び指針値 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]
	一般環境		固定発生源周辺				
	大田原	栃木	下野	足利	真岡(長沼中学校)		
ニッケル化合物	0.71 (5)	1.8 (12)	1.9 (12)	1.6 (12)	- (-)		25
ヒ素及びその化合物	0.50 (12)	0.68 (12)	0.92 (12)	0.65 (12)	- (-)		6
ベリリウム及びその化合物	0.010 (9)	0.019 (12)	0.020 (12)	0.018 (12)	- (-)		-
マンガン及びその化合物	7.7 (12)	13 (12)	16 (12)	19 (12)	14 (12)		140
クロム化合物	1.9 (8)	2.1 (12)	2.7 (12)	2.9 (12)	- (-)		-
水銀及びその化合物	2.1 (10)	2.0 (12)	2.2 (11)	2.0 (11)	- (-)		40

表3 多環芳香族の大気中濃度

測定地点	大気中濃度年平均値 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ] (測定回数 [回/年])				環境基準値 及び指針値 [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]
	一般環境		固定発生源周辺		
	大田原	栃木	下野	足利	
ベンゾ[a]ピレン	0.12 (12)	0.23 (12)	0.22 (12)	0.14 (12)	-

表4 アルデヒド類の大気中濃度

測定地点	大気中濃度年平均値 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (測定回数 [回/年])				環境基準値 及び指針値 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
	一般環境		固定発生源周辺		
	大田原	栃木	下野	足利	
アセトアルデヒド	1.0 (12)	1.2 (12)	1.9 (12)	1.5 (12)	-
ホルムアルデヒド	1.8 (12)	2.0 (12)	2.9 (12)	2.4 (12)	-