

平成29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 金田 治彦¹ 大塚 香穂里² 飯島 史周 石原島 栄二
(¹現工業振興課、²現下水道管理事務所)

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）物質で大気の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」¹⁾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、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」との答申を受け、「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。

また、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の指針値が設定された。

本報告は、優先取組物質のうち21物質について、平成29年度に実施した有害大気汚染モニタリング調査結果をまとめたものである。

2 調査概要

2.1 調査地点

(1) 全国標準監視地点 (3 地点)

大田原市（県北健康福祉センター）：全物質
栃木市（栃木市水道庁舎）：全物質
足利市（足利市河南消防署南分署）：
酸化エチレンを除く全物質

(2) 地域特設監視地点 (3 地点)

下野市（石橋高校）：酸化エチレンを除く全物質
那須塩原市（下井口公民館）：ジクロロメタン
真岡市（長沼中学校）：マンガン

2.2 調査期間

平成29年4月～平成30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²⁾

2.4.1 揮発性有機化合物（酸化エチレン以外）

あらかじめN₂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1.0μm）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（スペルコ製ORBO-78）に、ポンプ（GLサイエンス製SP-250）を用いて流量0.7L/分で大気試料を採取し、2-プ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(1+1)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

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 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
	大田原		栃木		下野		足利		那須塩原		
アクリロニトリル	0.19	(12)	0.22	(12)	0.42	(12)	0.29	(12)	-	(-)	2
塩化ビニルモノマー	0.018	(12)	0.021	(12)	0.021	(12)	0.025	(12)	-	(-)	10
クロロホルム	0.14	(12)	0.15	(12)	0.15	(11)	0.16	(12)	-	(-)	18
1,2-ジクロロエタン	0.094	(12)	0.094	(12)	0.096	(12)	0.10	(12)	-	(-)	1.6
ジクロロメタン	1.5	(12)	1.4	(12)	1.7	(12)	2.7	(12)	7.6	(12)	150
テトラクロロエチレン	0.063	(12)	0.091	(12)	0.10	(12)	0.12	(12)	-	(-)	200
トリクロロエチレン	0.13	(12)	0.85	(12)	0.30	(12)	2.0	(11)	-	(-)	200
1,3-ブタジエン	0.066	(12)	0.061	(12)	0.098	(12)	0.089	(12)	-	(-)	2.5
ベンゼン	0.64	(12)	0.66	(12)	0.85	(12)	0.78	(12)	-	(-)	3
酸化エチレン	0.053	(12)	0.078	(12)	(-)		(-)		-	(-)	-
塩化メチル	1.1	(12)	1.2	(12)	1.2	(12)	1.4	(12)	-	(-)	-
トルエン	6.2	(12)	3.9	(12)	9.9	(12)	11	(12)	-	(-)	-

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 700L/分で吸引し、粉じんを捕集した。このフィルターの一部に硝酸、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) で加熱分解した。硝酸 (5+95) で試験液を調製し、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 または GL サイエンス製 GSP-400FT) 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) にポンプ (GL サイエンス製 GSP-250FT または GSP-400FT) 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、それぞれの基準値又は指針値を下回る濃度であった。

各地点の年平均値を全地点の年平均値と比較すると、大田原市ではアクリロニトリル、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの値が低めであり、栃木市では、トルエンの値が低めであった。下野市では、アクリロニトリルの値が高めで、トリクロロエチレンが低めとなっており、足利市では、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの値が高めであった。加えて、下野市及び足利市の1,3-ブタジエン及びトルエンは、いずれも同程度に高めの値であった。

なお、ジクロロメタンについては、近隣に固定発生源の存在する那須塩原市では年平均値が 7.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、足利市をさらに上回る濃度であった。

酸化エチレンは、これまでのとおり、栃木市の方が大田原市よりも高い濃度であった。

クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び塩化メチルについては、全地点ともにほぼ同程度の年平均値を示し、地点間差は極めてわずかであった。また、塩化ビニルモノ

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 [ng/m ³] (測定回数 [回/年])					環境基準値及び指針値 [ng/m ³]	
	大田原	栃木	下野	足利	真岡(長沼中学校)		
ニッケル化合物	0.66 (11)	0.95 (12)	1.2 (12)	1.1 (12)	- (-)	25	
ヒ素及びその化合物	0.67 (12)	0.60 (12)	0.62 (12)	0.64 (12)	- (-)	6	
ベリリウム及びその化合物	0.0052 (11)	0.011 (12)	0.012 (12)	0.0098 (12)	- (-)	-	
マンガン及びその化合物	7.5 (11)	9.0 (12)	14 (12)	13 (12)	13 (12)	140	
クロム化合物	0.98 (11)	1.7 (12)	1.9 (12)	1.8 (12)	- (-)	-	
水銀及びその化合物	1.6 (12)	1.6 (12)	1.8 (12)	2.1 (12)	- (-)	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 [ng/m ³] (測定回数 [回/年])				環境基準値及び指針値 [ng/m ³]	
	大田原	栃木	下野	足利		
ベンゾ[a]ピレン	0.17 (12)	0.12 (12)	0.16 (12)	0.10 (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 [μg/m ³] (測定回数 [回/年])				環境基準値及び指針値 [μg/m ³]	
	大田原	栃木	下野	足利		
アセトアルデヒド	1.2 (12)	1.2 (12)	1.7 (12)	1.6 (12)	-	
ホルムアルデヒド	1.8 (12)	1.8 (12)	2.2 (12)	2.3 (12)	-	

ノマーとベンゼンについても、各地点の年平均値は全体の平均値とそれほど差がなく、地点間の差は大きくはなかった。

前年度の年平均値³⁾と比較すると、アクリロニトリルは全地点において年平均値が上昇し、1,3-ブタジエンについても下野市を除き同様であった。1,2-ジクロロエタン及び酸化エチレンについては、いずれの地点においても、前年度の年平均値と同程度であった。その他の物質については、前年度と同程度またはそれ以下の年平均値を示した地点が多かったが、大田原市のトルエンは濃度が高くなっていった。また、ジクロロメタンのみが測定対象の那須塩原市は、前年度よりも上昇していた。

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。

大田原市は、ヒ素を除く5物質において全地点の中で最も低い年平均値を示し、下野市はヒ素及び水銀を除き最も高い年平均値を示した。

ニッケル、ベリリウム及びクロムは栃木市、下野市及び足利市で、マンガンは下野市、足利市及び真岡市で、それぞれ同程度の高さの濃度であった。ヒ素は各地点とも同様な年平均値を示し、水銀も地点間にあまり差がなかった。

前年度の年平均値³⁾と比較すると、大田原市のクロム

は、やや値が上昇した。その他の重金属類は、やや低めの値か同程度を示した地点が多かった。

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0.17 μg/m³と、全地点の中で最も高く、足利市が0.10 μg/m³と最も低い値を示した。

前年度の年平均値³⁾と比較すると、大田原市では上昇、栃木市及び足利市では減少しており、下野市は同程度であった。

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年平均値は、いずれも大田原市と栃木市とが同じ値であり、やはり同じような値を示した下野市と足利市よりも低かった。いずれの地点でも、ホルムアルデヒドの方がアセトアルデヒドよりも高い値を示していた。

また、前年度の年平均値³⁾と比較すると、両物質ともに全地点において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22号, 2017