

第3 講 演 発 表



PM_{2.5}中の化学物質の一斉分析について

北九州市保健環境研究所 ○中村悦子 岡田真由 佐藤 拓 佐藤健司

1 はじめに

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})については、呼吸器系や循環器系に対する健康影響が懸念されることから、発生源解明等の目的で、全国的に成分分析(イオン成分、無機元素成分等)が実施されている。

一方、発がん性等が疑われている多環芳香族炭化水素(PAHs)などの化学物質については、成分分析の対象項目となっていないことや、高度な分析技術を必要とすることなどから、特に多種類の物質を一斉に調査する研究はほとんど実施されていない。

そこで今回、北九州市立大学門上教授が開発したGC/MS用の自動同定・定量データベースシステム(AIQS-GC)を用いて、PM_{2.5}に含まれる972種類の化学物質スクリーニング調査を実施し、若干の考察を行ったので報告する。

2 調査の概要及び測定方法

(1) 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。規制対象物質、農薬及び環境中から検出事例のある化学物質等をほぼ網羅した、972種類の化学物質を対象とした。

(2) 調査地点

北九州市保健環境研究所屋上(北九州市戸畑区新池)

(3) 調査期間及び試料数

平成29年11月から平成30年2月にかけて、月1回程度、計4試料を採取した。

(4) 試料の採取及び前処理方法

環境省の「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」を参考にして行った。

ア PM_{2.5}分粒装置付のハイボリウムエアサンプラに石英繊維製フィルター(8×10インチ)をセットし、流量1,000L/分で24時間試料を採取した。

イ フィルターの半分をジクロロメタン50mlで20分間超音波抽出後、全量を窒素気流下で濃縮し、ヘキサン転溶して最終液量を1mlとした。これに内標準溶液(島津GLC 560294)を加えてGC/MSの測定試料とした。

また、試料採取前後のフィルターの重量を測定し、PM_{2.5}の質量濃度を算出した。

(5) 分析条件

GC/MSの測定条件を表2に示す。AIQS-GCを用い、データベースに登録された保持時間とマススペクトルの類似度から同定を行い、登録検量線から定量を行った。

表1 調査対象物質

物質分類		物質数
CH構成物質	多環芳香族、PCBs等	190
含酸素化合物	フェノール類等	160
含窒素化合物	芳香族アミン等	113
農薬	殺虫剤、除草剤等	453
その他	PPCPs、含リン化合物等	56
計		972

表2 GC/MSの測定条件

装置	Shimadzu GCMS-QP2010 Plus
カラム	DB-5ms (30m×0.25mm i.d.; film 0.25 μm)
オープン	40℃ (1min) - 8℃ /min -310℃ (4min)
温度	注入口250℃、インターフェース：300℃、イオン源：200℃
測定	TIMモード、45-600u/scan, 0.3s/scan

3 結果と考察

(1) 検出された化学物質について

試料4検体の調査結果を図1に示す。

4回の調査を通じて、脂肪族化合物やPAHsなど合計68種類の化学物質が検出された。燃料に含まれるn-アルカンや可塑剤として使用されるフタル酸エステルなど、工業用として一般的に広く利用されている物質が比較的高い濃度で検出された ($<0.014 \sim 4.0\text{ng}/\text{m}^3$)。さらにPAHsは26物質と最も多く検出された ($<0.014 \sim 0.75\text{ng}/\text{m}^3$)。一方、農薬類については、使用が控えられた冬季の調査であったことから、ほとんど検出されなかった。

図1に化学物質濃度とともに、PM_{2.5}の質量濃度も折れ線グラフで示したが、今回の結果では検出された化学物質の濃度との相関は見られなかった。

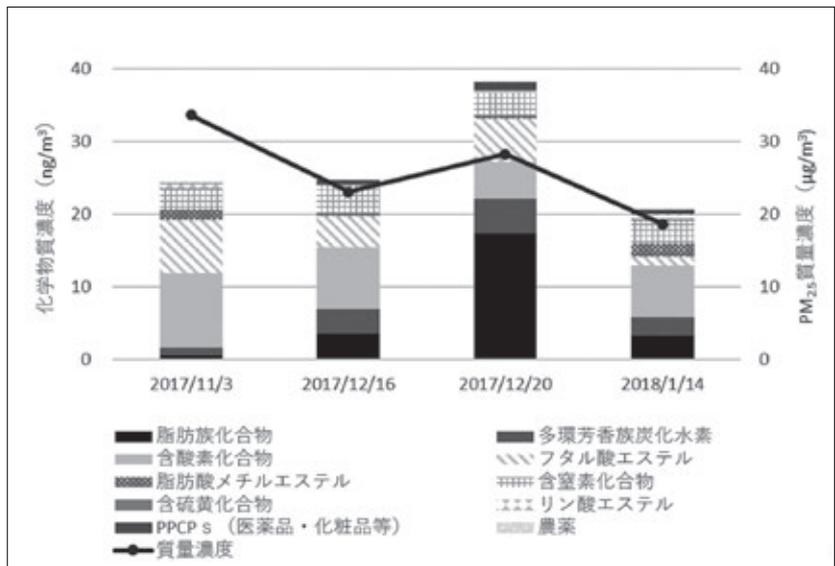


図1 AIQS-GCによる分析結果とPM_{2.5}質量濃度

(2) ベンゾ[a]ピレン (BaP)について

PAHsのうち、BaPについては大気汚染防止法で定める有害大気汚染物質の優先的に対策に取り組む物質(優先取組物質)にも指定されている。本市においても毎月市内4地点で大気粉じん中の濃度を測定している。採取した粉じんの粒径、調査期間・場所、分析方法等が本研究とは異なっているが、参考として比較を行った。

その結果、平成29年度の有害大気汚染物質調査におけるBaP濃度範囲は $0.017 \sim 2.8\text{ng}/\text{m}^3$ で、本研究のBaP濃度範囲は $0.059 \sim 0.20\text{ng}/\text{m}^3$ となっており、濃度レベル的にも概ね整合性がとれていた。

(3) PAHsの発生源について

大気粉じん中PAHsの発生源を推定するため、PAHs間の濃度比を指標として用いる方法がある^{1) 2)}。本研究では、FluorantheneとPyreneの組成比 (Flu/ (Flu+Pyr)) とIndeno (1,2,3-cd) pyreneとBenzo (ghi) peryleneの組成比 (Idp/ (Idp+BgPe)) を用いて解析した(表3)。

その結果、本研究において、Flu/ (Flu+Pyr)とIdp (Idp+BgPe)はそれぞれ0.62と0.51であったことから、今回の調査期間におけるPAHsはバイオマス及び石炭燃焼由来であることが推定された。

表3 PAHs組成比による発生源の推定

	Flu/(Flu+Pyr)	Idp/(Idp+BgPe)
石油揮散由来	<0.40	<0.20
石油燃焼由来	0.40-0.50	0.20-0.50
バイオマス及び石炭燃焼由来	>0.50	>0.50
本研究結果 (平均)	0.62	0.51

4 謝辞

試料採取にご協力いただいた北九州市立大学の藍川教授及び分析にご協力いただいた同大学の門上教授に感謝いたします。

(参考文献)

- 1)中村 心一ほか：長崎県環境保健研究センター所報 58 (2012) 39-44.
- 2)宮脇 崇ほか：福岡県保健環境研究所年報 43 (2016) 59-64.

有害大気汚染物質のモニタリング結果

北九州市保健環境研究所 西岡貴史

1 はじめに

平成8年5月に大気汚染防止法が改正され、「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物質で大気の汚染の原因となるもの」を有害大気汚染物質と定め、排出抑制対策等が明記された。更に翌9年2月、有害大気汚染物質のうちベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについて環境基準が制定され、その後、平成13年4月にジクロロメタンが同基準に追加された。

本市では、これらの状況を踏まえ、平成9年10月から市内4ヶ所で有害大気汚染物質(有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質を含む)の内、18物質(現在21物質)について測定を開始した。測定開始から20年が経過し、その大気中の濃度変化や発生要因等について考察を行った結果を報告する。

2 測定地点

本市の測定地点は、平成25年8月に環境省より示された「有害大気汚染物質モニタリング地点選定ガイドライン」の属性による区分に照らしたところ、以下のように区分された。

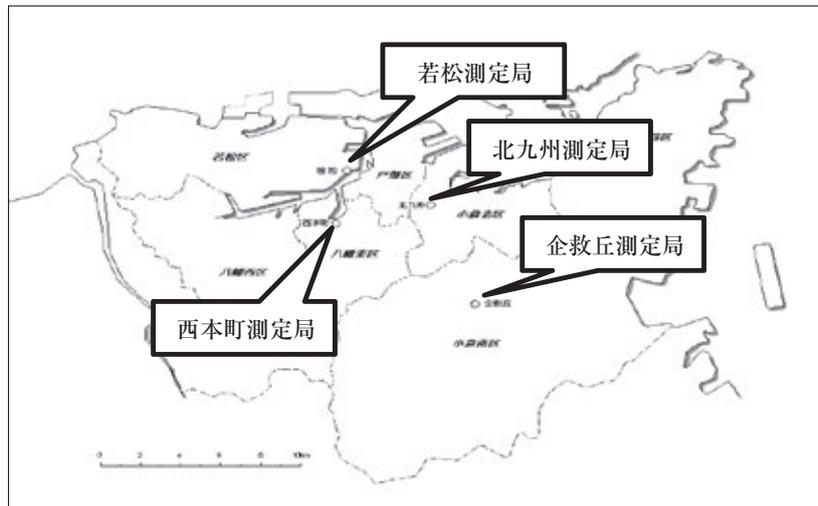


図1 測定地点

北九州測定局：固定発生源周辺(比較的規模の大きな固定発生源(工場・事業場)や小規模な発生源の集合体からの直接的な影響の程度の把握を目的として、それらの発生源の近傍に選定される測定地点)

企救丘測定局：一般環境(固定発生源や自動車による直接的な影響が及びにくい地点として、当該地域における有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することを目的に選定される測定地点)

若松測定局：固定発生源周辺(北九州測定局に同じ)

西本町測定局：沿道(道路を走行する自動車等からの直接的な影響の程度の把握を目的として、道路近傍に選定される測定地点)

3 有害大気汚染物質に係る規制等の状況

測定期間中の有害大気汚染物質に係る規制等の状況は下表のとおりである。

表1 有害大気汚染物質に係る規制等

項目	概要
有害大気汚染物質対策	(平成8年5月法改正、平成9年度より自主管理計画) 事業者団体による平成9年度から3年間にわたる自主的取組(自主管理計画)を開始。
ガソリンの低ベンゼン化	(平成11年7月1日告示、平成12年1月1日から適用) ガソリン中に含まれるベンゼンの許容限度を5%(体積%)以下から1%以下にする。
有害大気汚染物質を含む揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制制度	(平成16年5月大気汚染防止法改正、平成18年4月1日規制開始) VOCの排出規制と事業者の自主的取組とを適切に組み合わせて(ベストミックス)、効果的な排出抑制を図る。
自動車排出ガス規制	ガソリン車については、平成12年に排ガス中炭化水素濃度を0.08g/km以下に、同17年に排ガス中非メタン炭化水素を0.05g/km以下にする。ディーゼル車については、平成15年に排ガス中炭化水素濃度を0.87g/km以下に、同17年に排ガス中非メタン炭化水素を0.17g/km以下にする。

4 結果と考察

4.1 各物質濃度の経年変化

図2に環境基準に定められている物質の経年変化を示す。本市における各物質の濃度推移(年平均値)は、ベンゼンは減少、トリクロロエチレン及びジクロロメタンは横ばい傾向にあった。テトラクロロエチレンは、横ばいかやや増加傾向であった。

ベンゼンは当初、環境基準(3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)を超過していたものの、現状では同基準の半分程度に減少しており、他の3物質については、同基準(トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン：200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、ジクロロメタン：150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下)を大幅に下回っている。

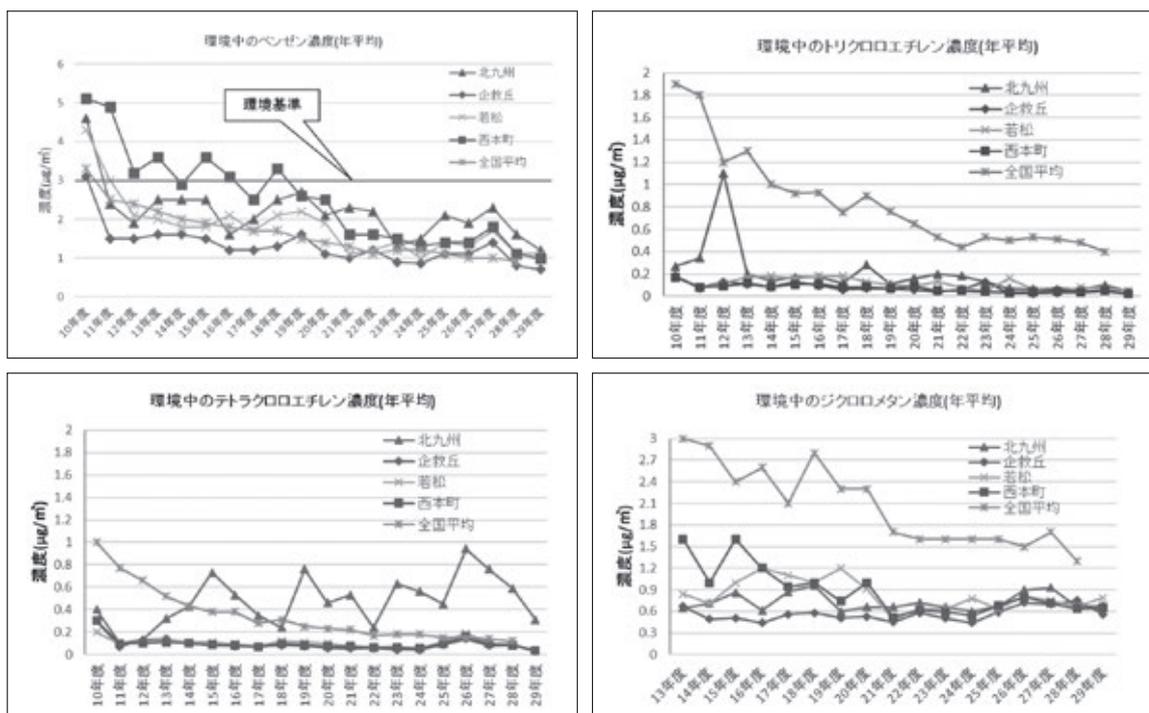


図2 各物質の経年変化

また、ベンゼン等4物質以外の経年変化を調べたところ、1,3-ブタジエンについては、いずれの局でも減少傾向となっていたものの、他の物質については顕著な傾向は見られなかった。

4.2 ベンゼン濃度と他物質濃度との関係

ベンゼンについて他の物質との相関を調べたところ、全ての局で1,3-ブタジエンとの相関が高く、特に西本町測定局が0.947と高かった(表2)。さらに、同測定局において、1,3-ブタジエンと同様に自動車から排出される二酸化窒素、一酸化炭素について相関を調べたところ、いずれの物質とも高い相関が見られた。この結果、同測定局が自動車排ガスの影響を強く受けている可能性が高いことが裏付けられた。

なお、その他の地点については、西本町ほど良好な相関が見られなかったことから、自動車以外の発生源からの影響が寄与しているものと推察された。

さらにベンゼンは、光化学オキシダントと負の相関が見られたことから、同物質が光化学オキシダントの生成に関与していることが示唆された。

表2 ベンゼンと大気汚染物質等との相関係数

ベンゼン	二酸化硫黄	二酸化窒素	一酸化炭素	浮遊粒子状物質	光化学オキシダント	PM _{2.5}	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	ジクロロメタン	1,3-ブタジエン
北九州測定局	0.438997	0.660001	0.48516	0.444857	-0.42563	0.68849	0.107741	-0.09163	0.664379	0.795203
企救丘測定局	0.589122	0.728629		0.770753	-0.49495	0.602135	0.709736	0.879066	0.431389	0.90106
若松測定局	0.477141	0.643856		0.74035	-0.53804	-0.45898	0.352593	0.596104	0.906063	0.902199
西本町測定局		0.822952	0.922011	0.859217		0.559581	0.874472	0.566808	0.726646	0.947392

4.3 ベンゼン濃度減少の要因

ベンゼンについて、各測定地点の経年変化を見たところ、全国平均と同様の減少傾向となっていた(図2)。特に、平成10年度から11年度にかけて北九州、企救丘及び若松測定局で、平成11年度から12年度にかけては、西本町測定局での減少が顕著であった。全国的にも平成10年度から11年度にかけての減少傾向は顕著であった。

北九州、企救丘及び若松測定局の減少の要因は、表1の「有害大気汚染物質対策」で、平成9年度から11年度に行われた排出事業者団体による自主管理計画に基づく削減が効果を上げたものと推察される(表3)。

また、西本町測定局については、平成11年度から12年度にかけてベンゼン濃度が約35%と、他の地点に比べ大幅に減少した。同測定局は、本市で最も交通量の多い道路沿道に設置されていることから、自動車排ガスの影響を強く受けている。同時期の道路交通センサス(図3)によると、当該道路の交通量に変化が見られなかったことから、平成12年1月から開始されたガソリンの低ベンゼン化の効果により、自動車排ガスからのベンゼン排出量が減少した可能性が高い。

表3 自主管理計画の削減結果

削減率(単位：%)	第一期(平成9～11年度：平成7年度基準)	第二期(平成13～15年度：平成11年度基準)
ベンゼン	45	73
トリクロロエチレン	43	42
テトラクロロエチレン	50	55
ジクロロメタン	34	56

※出典：環境省「有害大気汚染物質に関する自主管理計画の評価について」、経済産業省「第2期有害大気汚染物質自主管理計画の実績・評価等」



図3 西本町測定局近くの道路交通量

5 まとめ

平成9年10月から測定を開始した有害大気汚染物質について、環境基準が設定されているベンゼン等の4物質は、現在いずれも環境基準に適合するようになった。

基準適合の要因としては、平成9年度以降実施された有害大気汚染物質に係る各種の対策が効果を上げたものと推定される。特に、自動車排出ガス測定局である西本町測定局では、ガソリンの低ベンゼン化が著しい効果を上げたものと思われた。

有害大気汚染物質は、光化学オキシダントやPM_{2.5}の生成に寄与している物質もあるといわれており、更に解析等を進めてまいりたい。

(参考文献)

平成10年度～30年度版 北九州市の環境 資料編

平成11年度～28年度 大気汚染状況について(有害大気汚染物質モニタリング調査結果), 環境省発表