

第3章 調査研究・報告

第1節 研究報告

奈良県におけるPM2.5中の多環芳香族炭化水素類の現状について

浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・山本圭吾

Current Condition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM2.5 Air Pollution in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Keigo YAMAMOTO

PM2.5中における多環芳香族炭化水素類（PAHs）の現状を把握するために調査を行った。平成25年度の四季毎に奈良盆地内の2地点で、のべ139試料を用い調査を行った。その結果、PAHs間の比を調査したところ、調査期間を平均すると、奈良県におけるPM2.5の由来は石油燃焼系よりも樹木等の植物及び石炭燃焼系によるものと推測された。また、奈良県で観測されるPM2.5を含む気塊は、エイジングされている可能性が示された。

緒 言

平成21年9月に微小粒子状物質（以下PM2.5）の質量濃度に係る環境基準が、平成25年2月には、注意喚起のための暫定指針値が設定された。このような状況下、各都道府県等は自動測定装置を設置し、常時モニタリングを実施しているところである。しかし、PM2.5の環境基準は質量濃度で定められたが、PM2.5を構成する各種成分及びその成分の変動状況については、未だ不明な点が多い。平成25年6月には、PM2.5成分測定マニュアルが一部改正され、多環芳香族炭化水素（以下PAHs）測定方法が正式に追加された。PAHsは、主に化石燃料の不完全燃焼や有機物の熱分解過程で生成することが知られている。また、Benzo[a]pyrene (BaP)のように、PAHsの中には発がん性や変異原性を有するものも存在することが知られている^{1) 2)}。この様なことから、大気中のPAHsについては、多くの地域で実態調査が行われるとともに、PAHsを利用した発生源推定などの研究も行われている。今回は、PM2.5成分分析マニュアルに新しく追加されたPAHs測定方法の若干の検証と、奈良県におけるPM2.5中のPAHsの現状を調査したので、その結果を報告する。

方 法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点は、奈良盆地内中央東部に位置する天理局（一般局）と同中央南部に位置する自排櫃原局（道路沿道局）で行った。調査期間は、春期が5月9日から6月2日、夏期が7月24日から8月6日、秋期が10月21日から11月6日、冬期が1月20日から2月5日であった。調査には、天理局と自排櫃原局を合わせて139試料を用いた。

2. サンプルング方法

サンプルング方法は、PM2.5成分分析マニュアルに準じ行った。サンプルング装置には、ムラタ計測器サービズ株式会社製MCAS-SJ-A1を用い30L/minの流量で23.5時間捕集を行った。（約42.3m³捕集）サンプルングフィルターには、東京ダイレック株式会社製47mmφ石英繊維濾紙2500AT-UPを用い、予め350℃で1時間加熱処理を行って使用した。

3. 調査対象PAHs

調査対象PAHsは、Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benzo[a]anthracene (BaA), Benzo[e]pyrene (BeP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Dibenzo[a,c]anthracene (DBaC), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]pyrene (BaP), Dibenzo[a,h]anthracene (DBaH), Benzo[g,h,i]perylene (BgHiP), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP), Benzo[b]chrysene (BbC), Benzo[a]chrysene (BaC), Coronene (Cor)の14物質とした。

4. PAHs測定方法の検討方法

1) 添加回収試験

添加回収試験は、調査対象PAHs14物質と3員環であるAnthracene, Phenanthrene, Fluorene, Acenaphtheneと4員環であるChrysene (Chry)及び6員環であるDibenzo[a,e]pyrene (DBaEP)を合わせた20物質混合標準品10ngをブランク濾紙及びサンプルング済み濾紙に添加し、5.で示した試料の前処理を施した後、測定に供した。また、同様にブランク濾紙に20物質混合標準品10ngを添加後、サンプルング流量である30L/minで10分間、30分間、60分間のブランクエアを吸引させた場合の回収試験も同様に行った。

2) 抽出法比較試験

超音波抽出の場合、PM2.5の試料状態によっては、抽出効率の低下が報告³⁾されている。そこで抽出方法による違いを見るために、超音波抽出法とソックスレー抽出法の比較試験を3種類の模擬試料を用い行った。模擬試料Aは、PM2.5質量濃度で約9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、模擬試料Bは約15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、模擬試料CはSPM試料で、PM2.5質量濃度として約35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当のものを使用した。また、超音波抽出法は5.で示した方法を用い、ソックスレー抽出方法は一部改正されたPM2.5成分分析マニュアルに準じ行った。

5. 試料の前処理

試料の前処理は、超音波抽出法を用いPM2.5成分測定マニュアルに準じ行った。捕集したフィルターをセラミックスカッターで1/2にカットし試料とした。1/2カットフィルターをさらに細かく裁断し、10mL共栓付き褐色試験管に入れ、ジクロロメタン10mLにて超音波抽出を行った。抽出時間は30min行った。超音波抽出時の温度は20 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で行った。この抽出液を3000rpmで10分間遠心沈殿処理した後、上澄み5mLを採取して、38 $^{\circ}\text{C}$ の温浴上で、窒素気流吹き付けにて乾固直前まで濃縮し、0.7mLのアセトニトリルで完全に溶解させた後、蒸留水を加え1mLに定容し測定用検液とした。

6. 測定機器のシステム及び条件

今回の調査は、HPLC-蛍光法で行った。分析システムは、日本ウォーターズ株式会社製 AllianceHPLCシステム及び2475マルチλ蛍光検出器を使用した。2475マルチλ蛍光検出器は、4波長(4ch)同時取り込みが可能であり、1chでタイムプログラムを表1のように作成し、2chはex265nm/em420nmを、3chはex300nm/em500nm、4chにはex320nm/em390nmを用い測定した。分離には、和光純薬工業株式会社製のWakosil-PAHs(30mm \times 4.6mmi.d.,5 μm +250mm \times 4.6mmi.d.,5 μm)を用いた。移動相に水とメタノール及びアセトニトリルを用いた3液グラジエントを行った。そのグラジエント条件を表2に示した。また、試料注入量は20 μL 、カラムオープン温度は30 $^{\circ}\text{C}$ 、流量1.0ml/minで測定を行った。

表1 検出器ch1の検出波長タイムテーブル

Time(min)	Ex(nm)	Em(nm)	分析対象成分
0.0- 8.5	360	435	Flu
8.5-11.0	320	391	Pyr
11.0-14.5	275	430	BaA
14.5-24.0	295	420	BeP,BbF,DBaC,A,BkF,BaP
24.0-29.0	280	400	DBaH,A,BghiP
29.0-31.7	300	500	IP
31.7-41.5	286	400	BaC,BbC
41.5-45.0	300	500	Cor

表2 グラジエント条件

Time (min)	H ₂ O (%)	CH ₃ OH (%)	CH ₃ CN (%)
0-4	14	56	30
4-9 (Linear)	14 \rightarrow 9	56 \rightarrow 36	30 \rightarrow 55
9-22	9	36	55
22-34 (Linear)	9 \rightarrow 0	36 \rightarrow 0	55 \rightarrow 100
34-45	0	0	100
45-50	14	56	30

結果

1. PAHs 測定方法の検討結果

1) 添加回収試験の結果

20物質混合標準品10ngをブランク濾紙及びサンプリング濾紙に添加した結果、3員環よりも大きな14物質においては、回収率が79.7~99.2%と良好な結果であった。しかし、添加後にブランクエアーを吸引させるとその吸引量に応じて4員環であるFlu, Pyr, BaA, Chryの回収率が低下した。特に4員環でも直鎖状にベンゼン環を繋がないFlu, Pyrの回収率は低く、PM2.5のサンプリング方法に準ずる限り、定量は困難だと考えられた。しかし、その回収率が、ほぼ同程度であったことから、FluとPyrの相互比に関しては言及できる可能性は見られた。また、5員環以上のPAHsに関しては、ブランクエアーの吸引による回収率の減少は見られなかった。その添加回収試験の結果を図1に示した。

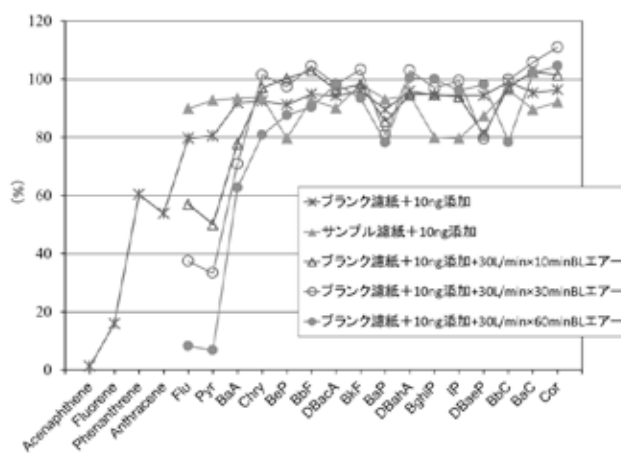


図1 添加回収試験結果

2) 抽出法比較試験の結果

模擬試料において超音波抽出における抽出量とソックスレー抽出における抽出量の比(超音波抽出/ソックスレー抽出)を図2に示した。3員環以下のPAHsに関しては、両抽出法とも不検出であった。また、DBaHは試料濃度の高い模擬試料Cでのみ検出された。両抽出法の抽出量比は、概ね0.7~1.2の範囲であり、抽出効果に大きな違いはなかった。

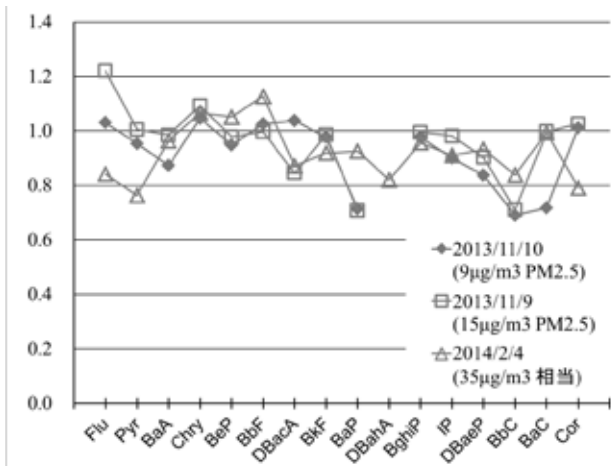


図2 抽出法比較試験

2. 奈良県における PAHs 現状調査の結果

1) 調査期間中における PAHs 濃度

調査期間中における天理局の PAHs の濃度範囲を箱ひげ図を用い図3に示した。また、平均値、中央値及び定量下限値を表3に示した。その結果、今回の調査では DBaC, DBaA, BbC, BaC は感度が十分でなく解析対象から除外した。それ以外の PAHs に関しては平均 125 ~ 389 pg/m³ (最大 667 ~ 1,936 pg/m³) の範囲であった。

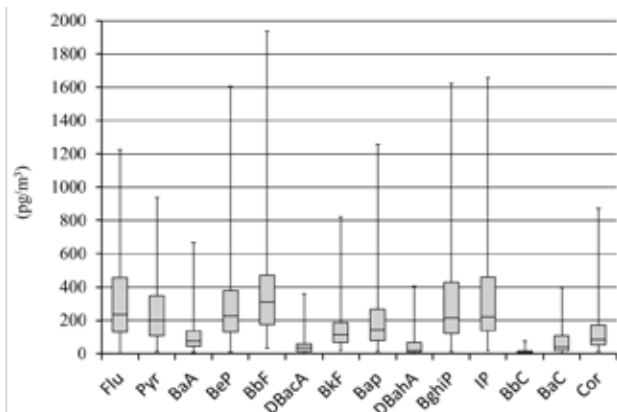


図3 調査期間中における天理局の PAHs 濃度範囲

一般局である天理局と道路沿道局である自排櫃原局の関係は、調査期間平均で見ると、ほぼ同等の濃度であった。各 PAHs の平均を比較すると、その比は 0.88 ~ 1.14 (自排櫃原局 / 天理局) であった。自動車排ガスの指標となる BaP に関しても、その比は 0.87 であり、両局に有意な差は見られなかった。

表3 調査期間中における天理局の平均値、中央値及び定量下限値

	(pg/m ³)														
	Flu	Pyr	BaA	BeP	BbF	DBaC	BkF	BaP	DBaA	BghiP	IP	BbC	BaC	Cor	
平均値	326	259	125	299	389	54	149	197	62	285	302	10	66	139	
中央値	233	199	77	226	311	37	112	144	19	214	221	7	40	85	
定量下限値	39	14	6	19	13	36	6	7	16	22	27	5	13	17	

2) 調査期間平均における PAHs 間の濃度比

今回の調査期間平均において PAHs 間の濃度比を調べた。濃度比は、発生源推定で用いられる Flu/Pyr 比及び IP/(IP + BghiP) 比を調査した。Flu/Pyr 比は、その値が <0.6 で石油由来、0.6-1.0 で石油燃焼由来、>1.0 で樹木燃焼由来、>1.4 で石炭燃焼由来であると言われている⁴⁾。また、IP/(IP + BghiP) 比は、その値が <0.2 で石油由来、0.2-0.5 で石油燃焼由来、>0.5 で植物・石炭燃焼由来であると言われている⁵⁾。今回の調査では、天理局において Flu/Pyr 比は 1.3 (自排櫃原局 1.2)、IP/(IP + BghiP) 比は 0.53 (自排櫃原局 0.51) であり、期間平均で見ると発生源の推定では樹木等の植物及び石炭系の燃焼由来だと考えられた。その結果を表4に示した。

表4 発生源推定に用いられる PAHs の関係と今回の調査結果

	天理局		自排櫃原局	
Flu/Pyr	<0.6	石油由来		
	0.6-1.0	石油燃焼由来		
	>1.0	樹木燃焼由来	1.3	1.2
	>1.4	石炭燃焼由来		
IP/(IP + BghiP)	<0.2	石油由来		
	0.2-0.5	石油燃焼由来		
	>0.5	植物・石炭燃焼由来	0.53	0.51

次に、気塊のエイジングを推定する指標として知られる BaP と BeP の比を調べた。BaP と BeP は、発生源においては同等の比で生成されることが知られている⁶⁾。しかし、大気中の光化学的分解において、その寿命は BaP が BeP の 1/10 であると言われている。このことから、BaP/BeP 比が 1 付近の場合、発生源が近く、0 に近づくと発生源から離れていると考えられている⁷⁾。このエイジングに関しては、中国北京市で 0.85⁸⁾ 及び 1.17⁹⁾、長崎県福江島で 0.75¹⁰⁾、沖縄県辺戸岬で 0.63¹⁰⁾、長崎県大村市で 0.48¹¹⁾ 等の報告がある。今回の調査では、天理局で BaP/BeP 比が 0.66 (櫃原局で 0.63) であった。以上のことから、今回の調査期間中における気塊は、エイジングされていた可能性があり、越境からの影響を受けていると推測された。

3) 季節、濃度及びカテゴリー (CAT) 別における PAHs 間の濃度比

PAHs 間の濃度比を詳細に見るために、季節別、濃度別、CAT 別の PAHs 間の濃度比を調べた。濃度別は調査日の PM2.5 質量濃度により、15 µg/m³ 未満、15 µg/m³ 以上 35 µg/m³ 未満、35 µg/m³ 以上に分け調査した。CAT 別は、図4で示す通り、天理局を基点に 1 から 4 までの 4 つのエリア (カテゴリー以下

CAT-1,2,3,4) に分け、どのカテゴリーから、その日の気塊が天理局に到来したのかを分類した¹³⁾。気塊の到来した経路を見るために、今回は、アメリカ海洋大気局のプログラムである HYSPLIT Trajectory Model¹²⁾ を用いて、日々の後方流跡線を得た。後方流跡線は、基点時間 AM12:00 で行い、120 時間(もしくは 96 時間)の遡り計算を行った。基点到達高度は 500m, 1000m, 1500m として計算を行い、優先順位として 1500m, 1000m, 500m とした。流跡線の軌跡がカテゴリー間の境界を越える場合は、基点到達日の近傍 3 日間を優先とした。天理局における季節別、PM2.5 質量濃度別及び CAT 別における PAHs 間の濃度比の結果を表 5 に示した。

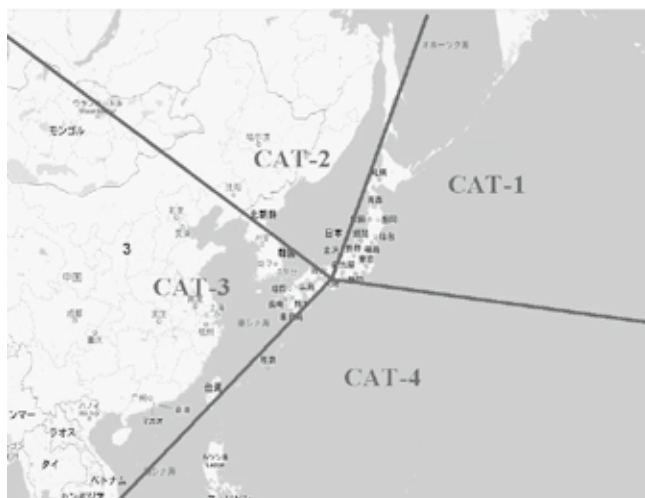


図 4 カテゴリー分類図

表 5 季節、濃度、CAT 別における PAHs 間の濃度比

天理局	Flu/Pyr	IP/(IP+BghiP)	BaP/BeP	調査日数
年平均	1.25	0.53	0.66	68
春期	1.38	0.57	0.59	22
夏期	1.26	0.54	0.63	14
秋期	1.11	0.48	0.79	16
冬期	1.23	0.50	0.66	16
15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満	1.12	0.53	0.64	22
15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満	1.28	0.53	0.66	40
35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上	1.23	0.53	0.75	6
CAT-1	1.26	0.52	0.56	9
CAT-2	1.21	0.52	0.72	22
CAT-3	1.25	0.53	0.63	32
CAT-4	1.27	0.58	0.62	5

季節別で、PAHs 間の比を見ると秋期のみ、他の時期と比べ、若干ではあるが違いが見られた。Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比が、少し小さくなり、樹木等の植物及び石炭系の燃焼由来の比率が小さくなった。また、BaP/BeP 比が大きくなっていることから、他の時期よりもエイジングの度合いが小さくなっていた。このことから推察すると今回調査の秋期は他の時

期と比べて、越境由来の影響よりも国内の影響を受けていると考えられた。次に PM2.5 質量濃度別で見ると、Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比において、特異な状況は推察されなかった。また、BaP/BeP 比で見ると質量濃度の増加とともに比率も上昇しているように見られたが、35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の調査日が 6 日間と少なく、その因果関係を明確に示すことはできないと考えられた。最後に CAT 別で見ると Flu/Pyr 比と IP/(IP + BghiP) 比において、CAT-4 のみ若干高めの傾向も見られるが、これも調査日が 5 日間と少なく、その因果関係を明確に示すことはできなかった。また、BaP/BeP 比で見ると CAT-2 のみ若干高いようにも見られた。今回、天理局で 68 日間の調査であったが、季節別、濃度別及び CAT 別で場合分けすると調査日数が少なく、大きな特徴として捉えることは難しいと考えられた。また、逆に考えると特異なイベントが数日あると、その影響により PAHs 間の比も変わることから、イベント毎による PAHs 間の比について、今後調査していく必要があると考えられた。

考 察

今回、PM2.5 のサンプリング方法により捕集した試料の PAHs 測定方法を検討した。その結果、3 員環以下の PAHs に関しては、ほとんど捕集されないことがわかった。また、20 物質混合標準品を捕集濾紙に添加した後、サンプリング条件に合わせ模擬的にブランクエアを通過させて回収試験を行った。その結果、4 員環でも捕集されている濃度は、捕集時間に応じて減衰していた。この結果、PM2.5 のサンプリング方法に準ずる限り、4 員環の PAHs に関しては、PM2.5 中に含まれる濃度を正しく測定することは、困難であると考えられた。ただし、その減衰する割合が同じ PAHs 間では、それらの濃度比に関して、一定の評価が可能であると推察された。また、今回の調査期間における奈良県の PAHs の現状は、平均濃度で見ると 125 ~ 389 pg/m^3 であった。一般局である天理局と道路沿道局である自排樫原局の関係は、調査期間平均で見ると、ほぼ同等の濃度であった。奈良盆地内の両局でみる限り、その用途地域と PAHs の濃度とは関係がないと考えられた。また、今回の調査では、PAHs 間の濃度比において、明確に季節や PM2.5 質量濃度もしくは CAT 別に分けて関連を示すことはできなかった。これは、サンプル数の不足によるものと考えられるが、今後は、PAHs 間の濃度比に関して、季節や PM2.5 質量濃度、CAT 別に分けて考えるよりも、発生した各

種の高濃度イベント毎に関連性を示して行くことが必要であると考えられた。

文 献

- 1) 久松由東, 他:大気環境学会誌, **34**, 43-52 (1999)
- 2) 常盤寛, 他:大気環境学会誌, **27**, 73-84 (1992)
- 3) 佐来栄治, 塚田進, 西山亨, 他:三重県保健環境研究所年報, **10**, 62-68 (2008)
- 4) Lima,A.LC, Farrington,J.W, 他:a review , Environmental Forensics, **6**, 109-131 (2005)
- 5) YUNKER,M.B., Macdonaid,R.W., 他:Organic Geochemistry, **33**, 489-515 (2002)
- 6) Simoneit, 他:Environmental Science and Technology, **27**, 636-651 (1993)
- 7) 川村公隆, 他:対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 147-152, (2002)
- 8) T.Okada, 他:Chemosphere, **65**, 427-435, (2006)
- 9) Wang,G., 他:Environmental Science and Technology, **40**, 4619-4625 (2006)
- 10) 小川佳美, 兼保直樹, 佐藤圭, 他:大気環境学会誌, **47 (1)**, 18-25 (2012)
- 11) 中村心一, 田村圭, 山本重一, 他:長崎県環境保健研究センター所報, 58, 39-44, (2012)
- 12) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 13) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他:奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 49-53, (2012)

奈良県におけるPM2.5常時監視モニタリングの解析結果について

浅野勝佳・菊谷有希・浦西克維・山本圭吾

An Analysis of PM2.5 Using Data of Air Pollution Monitoring Station in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI・Katsushige URANISHI and Keigo YAMAMOTO

平成22年度から平成25年度のPM2.5常時監視モニタリングの結果を解析した。その結果、天理局においては、平成22年度から平成24年度にかけ順調に減少傾向が見られたが、平成25年度は若干の増加となった。また、各年度及び各局を時間値で解析した結果、各局によって時間帯別変動に異なる特徴が見られた。さらに平成25年度の天理局における高濃度イベントを解析した結果、イベント発生要因の違いが推測される事例が見られた。

緒言

近年、微小粒子状物質(以下PM2.5)に対する国民の関心の高まりを受け、環境省は平成25年2月にPM2.5注意喚起のための暫定指針値を設定した。このような状況下、各都道府県等はPM2.5自動測定装置を設置し、PM2.5常時監視モニタリングを実施し、その情報を迅速に公開しているところである。奈良県内においては、環境省のPM2.5モニタリング試行事業により、平成21年度から道路沿道局モニタリングとして自排櫃原局で、平成22年度から一般環境モニタリングとして天理局で、PM2.5常時監視モニタリングが行われてきた。さらに今般、監視体制の整備が求められる中、奈良県は平成25年度より王寺局で、平成25年1月より、奈良県内のバックグラウンド局として大台局で、PM2.5常時監視モニタリングを開始した。平成26年度からは御所局でもPM2.5常時監視モニタリングを開始する予定である。今回は、奈良県におけるPM2.5質量濃度の推移及び現状を見るために、平成22年度から平成25年度の天理局と自排櫃原局、及び平成25年度の王寺局のデータを解析し、若干の知見を得たので報告する。

方法

1. 調査地点及び解析期間

調査地点は、奈良盆地内中央東部に位置する天理局(一般局)と同中央南部に位置する自排櫃原局(道路沿道局)及び同中央西部に位置する王寺局(一般局)で行った。解析期間は、天理局と自排櫃原局が平成22年度から平成25年度の4年間、王寺局は平成25年度の1年間を解析した。解析したデータは、平成22

年度から平成24年度は、環境省より公表されているPM2.5常時監視局のデータを用い、平成25年度は、環境省の大気汚染広域監視システム(通称そらまめ君)により公表されている速報値を用い解析を行った。また、今回の調査期間において、PM2.5常時監視を行った自動測定装置の管理は、天理局と自排櫃原局が環境省であり、王寺局が奈良県であった。

2. 解析方法

1) 基礎的な解析

基礎的な解析として各局の年度平均だけでなく、各年度における月別や曜日別及び時間帯別の変動を詳細に解析した。

2) 後方流跡線を用いたカテゴリー(CAT)解析

日々のPM2.5が、どの方向から奈良県にやって来たのかを判断するために、天理局を基点とした後方流跡線解析(今回は、アメリカ海洋大気局のプログラムであるHYSPLIT Trajectory Model¹⁾を用いた。)を行った。日々の後方流跡線は、基点時間をAM12:00で行い120時間(もしくは96時間)の遡り計算を行った。基点到達高度は500m, 1000m, 1500mとして計算を行い、優先順位として1500m, 1000m, 500mとした。流跡線の軌跡がカテゴリー間の境界を越える場合は、基点到達日の近傍3日間を優先とした。カテゴリー分類は、図1で示す通り、天理局を基点に1から4までの4つのエリア(カテゴリー、以下CAT-1,2,3,4)に分けた。今回、調査の解析期間を上記の方法により1日毎にカテゴリー分類し、その日のPM2.5質量濃度との関係を解析した。

3) 平成25年度の天理局におけるイベント解析

平成25年度の天理局における個別イベントを抽出

して解析を行った。解析方法は、PM2.5自動測定装置において時間値では等価性が保証されていないが、今回は時間値を用い解析を行った。これは、新しく設定された注意喚起のための暫定指針値において、注意喚起を行うための方法に、時間値による規程²⁾が設けられたことにより解析が可能と判断した。

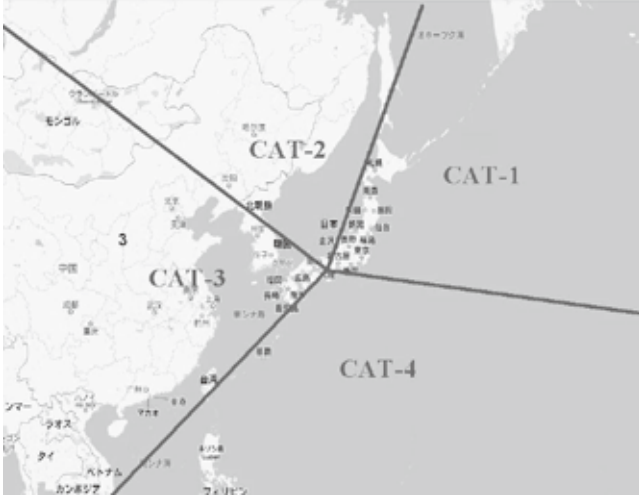


図1 カテゴリー分類図

結果

1. 基礎的解析の結果

1) 各局の経年変化等

各局の年平均値の経年変化を図2に、天理局における年度平均及び各年度の日最高値及び時間最高値の経年変化を表1に示した。

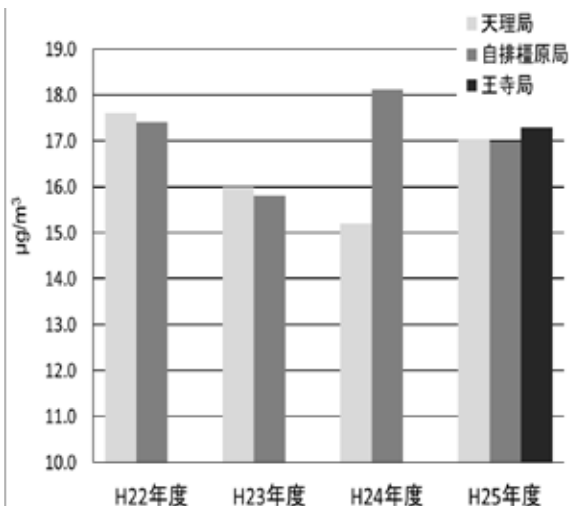


図2 各局の年平均値の経年変化

表1 天理局における経年変化

	(µg/m³)			
	H22年度	H23年度	H24年度	H25年度
年度平均	17.6	16.0	15.2	17.0
日最高値	66.2	74.3	58.0	61.5
時間最高値	123	106	133	92.0

天理局は平成22年度から平成24年度にかけ、PM2.5質量濃度が減少傾向を示した。平成24年度には長期環境基準である15µg/m³以下に迫る15.2µg/m³となった。しかし、平成25年度は、速報値の解析ではあるが17µg/m³程度と若干の増加となった。また、自排櫃原局に関しては、平成22年度から平成23年度へと順調に減少傾向が見られたが、平成24年度に大きく増加した。奈良盆地内においては、その用途地域に関係なく天理局と自排櫃原局は、PM2.5質量濃度に関して同じ挙動を示すことを報告³⁾してきたところである。しかし、天理局と自排櫃原局の日々のPM2.5質量濃度値を散布図により比較した結果、平成22年度はR²値で0.906、傾き1.03、切片が0.1であったが、平成24年度はR²値で0.769、傾き1.07、切片が1.8であった。平成24年度は相関も悪くなり、切片も0.1から1.8へと上昇していたことがわかった。以上のことから平成24年度の自排櫃原局は、平均して日平均値が天理局よりも高い状況であったと想定された。しかし、この相違について原因究明には至っていない。参考までに平成24年度の天理局と自排櫃原局のPM2.5質量濃度比を度数分布にて図3に示した。

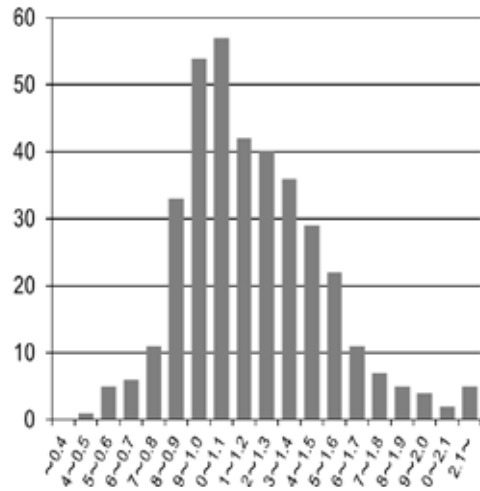


図3 天理局と自排櫃原局の濃度比度数分布図 (自排櫃原局 / 天理局)

次に、表1の日最高値の経年変化を見ると、平成23年度がもっとも高いことがわかった。これは平成25年2月に設定された暫定指針値(70µg/m³)を超過していた。また、平成24年度及び平成25年度に関しては暫定指針値を超過しなかったが、それに迫る値であることから、今後も注意深く観測していく必要があると考えられた。さらに、時間最高値の経年変化を見ると、奈良県においても非常に高い値が観測されることがわかった。奈良県は、PM2.5の暫定指針

値が超過のおそれがある場合、超過予測のお知らせ手順を定めている。それによると午前5時から7時までの3時間の時間平均値が $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えた場合、もしくは午前5時から12時までの時間平均値が $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えた場合、注意喚起を行うこととなっている。表1から、1時間値の時間最高値は、いずれの年度においても注意喚起基準を超過していた。ただし、超過予測のお知らせ基準を越えたのは、暫定指針値が設定される以前の平成23年5月3日午前5時から12時までの時間平均値 $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を記録した1度だけであった。しかし、このように1時間値では非常に高い時もあり、また、過去には現在の注意喚起基準では超過していた経緯もあることから、今後も注意深く観測するとともに、必要に応じて迅速な情報提供を心がける必要があることがわかった。

2) 各局の月別変動

各月の月別平均値を解析した。天理局及び自排櫃原局の平成22年度から平成25年度までの4年間平均月別変動を図4に、平成25年度の天理局、自排櫃原局及び王寺局の月別変動を図5に示した。

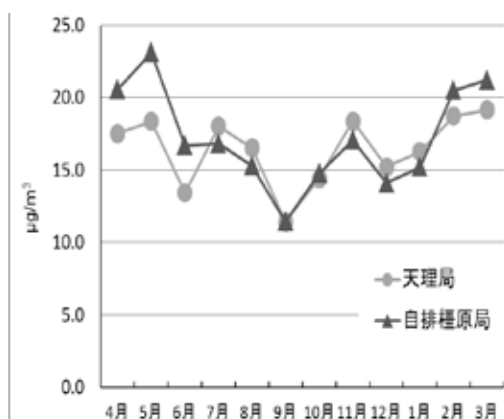


図4 平成22年度から平成25年度平均月別変動 (天理局及び自排櫃原局)

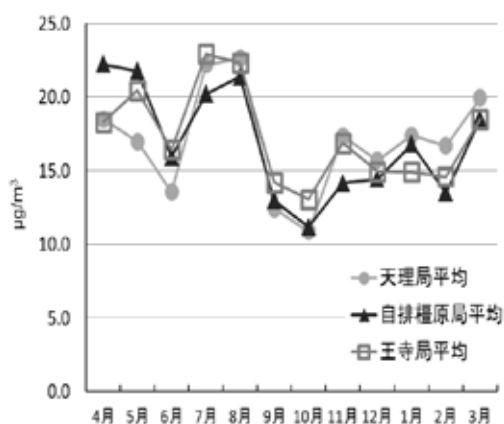


図5 平成25年度の月別変動 (天理局、自排櫃原局及び王寺局)

平成22年度から平成25年度の4年間平均月別変動に関して図4を見ると2月から5月にかけて高いことがわかった。また、降水量の多い6月と9月は低い傾向が見られた。しかし、以前の報告³⁾で降水量とPM2.5質量濃度には直接の関係がなかったことから、6月及び9月の気圧配置等の影響の方が大きいと推測された。次に図5の平成25年度の月別変動と、図4の4年間平均の月別変動を比べると、平成25年度は7月と8月が高くなっていた。これは、平成25年度の7月末から8月初めにかけて、PM2.5高濃度イベントが発生したため高くなったと考えられた。この高濃度イベントの解析については、結果3の平成25年度の天理局におけるイベント解析結果で考察を行った。

3) 各局の曜日別変動

各曜日の曜日変動について解析した。天理局と自排櫃原局は平成22年度から平成25年度までの4年間を解析した。王寺局は、平成25年度のみ解析した。その結果の1例として天理局の年度ごとの曜日別変動を図6に示した。また、平成25年度の天理局、自排櫃原局及び王寺局の曜日別変動を図7に示した。

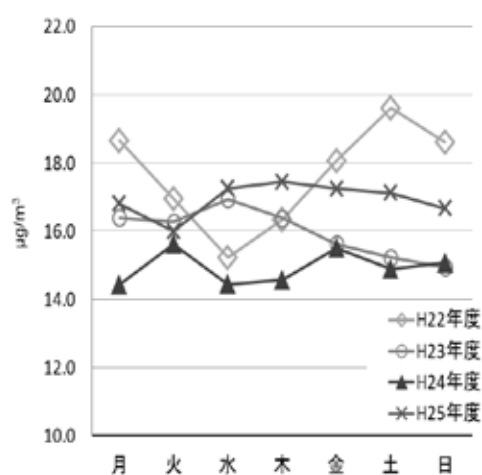


図6 天理局における曜日別変動

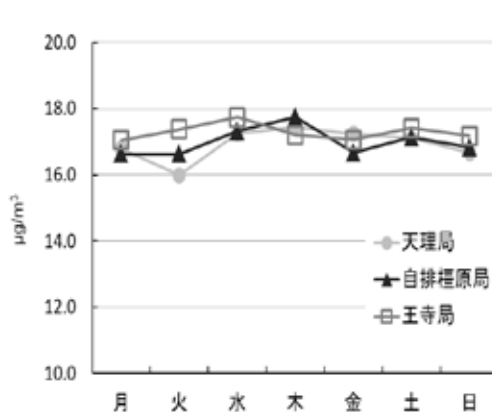


図7 平成25年度 各局の曜日別変動

天理局の曜日別変動に関して、図6から最高値を各年度で見ると平成22年度が土曜日(19.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成23年度が水曜日(16.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成24年度が火曜日(15.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、平成25年度が木曜日(17.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。このように年度ごとで見ると各曜日に関して一定の傾向がないことがわかった。これは、曜日に関して年度ごとに解析を行うと、各年度が53週程度であることから、数回の高濃度イベントが偶然、同じ曜日に重なるだけで年度平均値に大きな影響を与えると考えられた。次に図7から、平成25年度に関しては、奈良盆地内の3局は、曜日間の差も少なく、ほぼ同様の傾向を示すことがわかった。

4) 各局の時間帯別変動

1日の時間帯別変動について解析した。天理局と自排櫃原局は、平成22年度から平成25年度までの4年間を解析した。王寺局は、平成25年度のみを解析した。天理局の結果を図8に、自排櫃原局の結果を図9に、王寺局の結果を図10に示した。

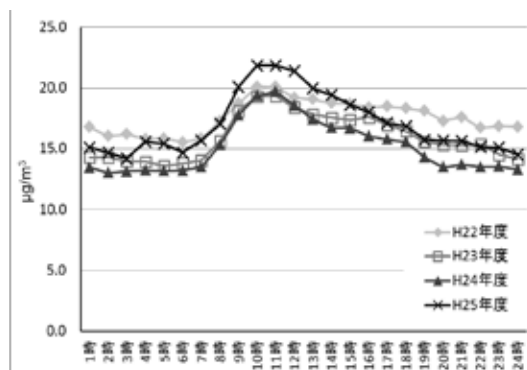


図8 天理局における時間帯別変動

図8から、天理局における時間帯別変動は、各年度ともピークが1つであり、10時から11時に最大値を示していた。また、各年度とも6時頃から濃度上昇が見られ、12時以降は徐々に減少していく傾向であることがわかった。

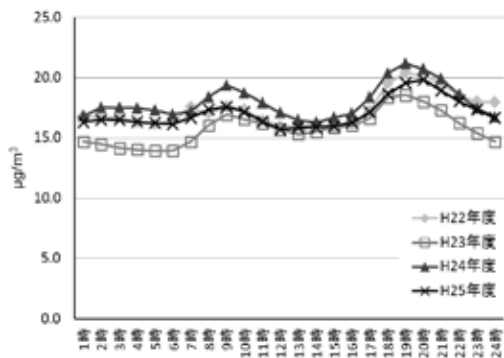


図9 自排櫃原局における時間帯別変動

次に図9から、自排櫃原局における時間帯別変動は、各年度とも2つのピークが存在し、1つ目が9時頃であり、2つ目が19時頃であった。自排櫃原局は道路沿道地域であることから通勤時間帯に合わせ上昇すると推測された。

また、図10から王寺局における時間帯別変動は、ピークの立ち上がりは小さいが、自排櫃原局と同様にピークが2つ存在していた。1つ目のピークが10時頃であり、2つ目のピークが18時頃であった。王寺局は、天理局と同じく一般環境局であるが、交通量の比較的多い県道天理王寺線から北200mの地点にあり、道路沿道地域と同じ傾向を示しているのではないかと考えられた。以上のことから、年度別で見ると各局とも、それぞれ同じ傾向を示していることがわかった。また、時間帯別変動においては、各局の用途別や地域特性において相違が見られることがわかった。

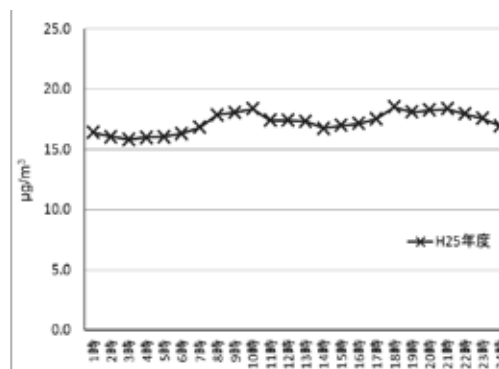


図10 王寺局における時間帯別変動

2. 後方流跡線を用いたカテゴリ (CAT) 解析の結果

PM2.5 質量濃度と後方流跡線を用いたCATとの関係を解析した。平成22年度から平成25年度までの天理局における結果を表2に示した。

表2 天理局におけるCAT別平均値の推移

	(µg/m ³)				
	H22年度	H23年度	H24年度	H25年度	平均
CAT-1 日平均	17.0	13.7	10.7	13.7	13.8
CAT-2 日平均	15.9	13.9	13.3	14.2	14.4
CAT-3 日平均	21.7	22.5	22.3	22.4	22.2
CAT-4 日平均	13.9	13.3	9.4	14.6	12.8

表2から、天理局における各CATの状況を見ると、すべての年度でCAT-3が一番高い濃度を示すことがわかった。CAT-3の平均の濃度は、各年度とも20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であり長期環境基準値の15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。逆にCAT-3以外で長期環境基準を超過するCATは少なく、平成22年度のCAT-1が17.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を、同CAT-2が15.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示しただけであった。

また、濃度が低いCATは、平成22年度から平成24年度までがCAT-4であり、平成25年度はCAT-1であった。次に、平成25年度における天理局の濃度とCATの関係について、出現状況を踏まえて解析した。その結果を表3に示した。

表3 平成25年度 天理局におけるCAT出現状況

	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過		35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過		各カテゴリ別出現日(日)
	出現日(日)	出現率(%)	出現日(日)	出現率(%)	
CAT-1	17	41.5	0	0.0	41
CAT-2	59	38.8	2	1.3	152
CAT-3	85	67.5	17	13.5	126
CAT-4	21	45.7	2	4.3	46

表3では、CAT別の出現状況を見るために、長期環境基準の15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する場合と短期環境基準35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過する場合の各CAT出現日数及び、その出現率を調べた。平成25年度の各CAT出現日数は、CAT-2が一番多く152日間、続いてCAT-3が126日間であり、最小がCAT-1の41日間であった。ただし、この年度は、後方流跡線によると日本列島上でとぐろを巻く状況が多く、例年よりもCAT-1、-2、-4の区別は難しい状況であった。次に、長期環境基準超過の状況を見るとCAT-3が一番高く67.5% (85日)であった。CAT-3は西からの流跡線であり、西風が吹くと7割近くの確率で長期基準を超過する事がわかった。また、他のCATは、38.8～45.7%の出現率で大きな差はなかった。さらに、短期環境基準超過を見るとCAT-3が一番高く13.5% (17日)であった。CAT-2とCAT-4はそれぞれ1.3%と4.3%とともに2日間であった。CAT-1は短期環境基準の超過はなかった。以上のことから、一般的に高濃度イベントと呼ばれる短期環境基準超過は、CAT-3からの気塊により発生する機会が多いことがわかった。

3. 平成25年度天理局におけるイベント解析の結果

平成25年度の天理局におけるPM2.5質量濃度の日変動結果を図11に示した。

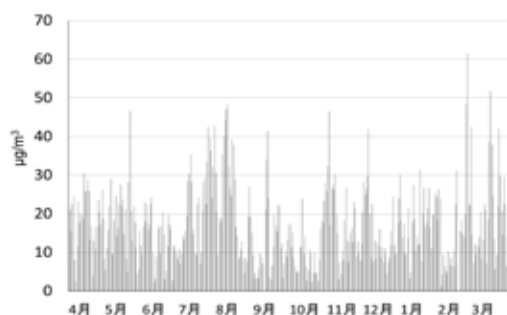


図11 平成25年度 天理局PM2.5質量濃度の日変動

図11からもわかるようにPM2.5質量濃度は、日によって大きく変動することが知られている。平成25年度の天理局では、PM2.5質量濃度の低い時は、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、高い時は50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であり、10倍以上の変動があることがわかった。

次に、平成25年度の天理局における高濃度イベントとして、平成25年度で2番目の高濃度期間である8月10日から8月12日の3日間と平成25年度で1番の高濃度期間である2月25日から2月27日の3日間を抽出した。この抽出したイベントを図12と図13に、平成25年度の時間値年平均とともに示した。図12における8月のイベントは3日間の時間平均で42.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ただし、その3日間を見ると3つのピークが存在していた。それらのピークは、8月10日の12時に58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、11日の10時に65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、12日の9時に44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、この8月のイベントは、PM2.5質量濃度の変動と時間の関係が、時間値年平均とほぼ一致しているように見られた。このことから、PM2.5の高濃度気塊が越境から移流してきたと推定するよりも、近郊による発生源の影響を強く受け、さらに期間を通して気流の流れが滞る特異な気象状況であったのではないかと推測された。また、この期間の8月10日は、全国の295地点で猛暑日となり、高知県四万十市と甲府で最高気温40.7 $^{\circ}\text{C}$ を記録したことから2次生成由来の影響も推測された。



図12 8月の抽出イベント

次に図13の2月のイベントは、3日間の時間平均で44.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平成25年度では、このイベントが最大であった。ピークは2月25日の8時頃から立ち上がり始め、26時間に渡り60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度状態が継続した。また、最大ピークは2月26日の12時で92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。最大ピーク観測以降は、徐々に減少に転じ2月27日の8時以降は、平均16.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度となった。このイベントについては、強い

ピークの立ち上がり方から典型的な PM2.5 高濃度気塊の移流と、さらに 26 時間にも及ぶ高濃度状態の継続から気塊の移流後、気流の停滞もあったと推測された。

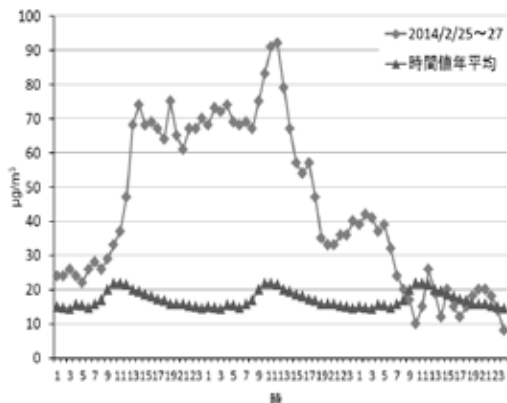


図 13 2月の抽出イベント

考 察

今回は、PM2.5 モニタリング試行事業が天理局及び自排櫃原局で始まった平成 22 年度から平成 25 年度までの 4 年間について解析した。また、平成 25 年度から始まった王寺局のデータも合わせて解析した。その結果、平成 24 年度までは、PM2.5 質量濃度が減少傾向を示したが平成 25 年度は若干の増加となり、今後とも確実な減少傾向を示すという状況ではないことがわかった。また、今回調査した 3 局を比較したところ、平成 24 年度の自排櫃原局の傾向だけが異なっていた。その他の年度及び平成 25 年度の 3 局の結果から、PM2.5 質量濃度の長期環境基準達成の状況等を考察するにあたっては、奈良盆地内にある 3 局に関しては、ほぼ同等の傾向を示すものと考えられた。ただし、今

回の調査において、各局とも年平均値では拮抗しているものの時間帯別変動に関しては、各局によって違いが見られることがわかった。これは、今後、奈良県において越境型汚染と近郊型汚染を切り分けるための手法に利用できると考えられた。また、時間帯別変動の時間値年平均を利用することにより、高濃度イベントの発生状況にも一定の評価が可能であることがわかった。今回、抽出した平成 25 年度における天理局の 2 つの高濃度イベントにおいても、越境型汚染と近郊型汚染の違いを推測する手がかりになったと考えられた。ただし、今回の推測は、あくまでも PM2.5 質量濃度の変動からのみ考察したもので、今後は成分分析により、PM2.5 構成成分の組成比や、その変動からも推測できる方法を検討しなければならない。また、現在、PM2.5 を取り巻く話題は、主に大陸からの越境汚染に注目されがちであるが、平成 25 年度 8 月のイベントのように近郊型汚染と推測されるイベントにおいても、3 日間平均で $42.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という高濃度を示すことから、国内発生要因の解明も、さらに進める必要があると考えられた。

文 献

- 1) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課：微小粒子状物質 (PM2.5) に関する「注意喚起のための暫定な指針」、平成 25 年 3 月 1 日付環水大大発第 1303013 号
- 3) 浅野勝佳, 菊谷有希, 浦西克維, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, 47, 49-53, (2012)

奈良県におけるPM2.5高濃度イベント時の揮発性有機化合物成分の濃度解析

浦西 克維・浅野 勝佳・菊谷 有希・山本 圭吾

Characterization of VOC concentrations at Air Pollution on PM2.5 in Nara

Katsushige URANISHI・Katsuyoshi ASANO・Yuki KIKUTANI and Keigo YAMAMOTO

PM2.5汚染の実態解明および挙動の解析を目的として、PM2.5の前駆物質の一つと考えられている揮発性有機化合物(以下、VOCという。)を市販の大気濃縮導入装置を用いて連続で測定する方法について検討した。本方法は99成分中、アセチレンなどの保持時間が非常に短い5物質を除く94成分は測定可能であり、測定期間中には48成分が検出された。また、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したところ、6つのグループに判別することができた。

緒 言

2009年9月に微小粒子物質(PM2.5)の環境基準が告示され、当県でも自動測定局によるPM2.5質量濃度測定に加え、2012年4月から成分濃度の測定・分析法の検討を開始している¹⁾⁻²⁾。PM2.5は、炭素成分(元素状炭素、有機炭素)、イオン成分(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺など)、金属成分などで構成されており、これらは通常、PTFE、石英などのフィルターに24時間捕集した試料が、成分分析の対象となっている。特にPM2.5に含まれる有機炭素については種類も多く、未把握のものも多数あると考えられている。有機炭素は、発生源から直接排出される一次生成粒子だけでなく、大気中での反応により、気体のVOC類が凝縮して粒子化する二次生成粒子も含まれ、現時点で全ての有機炭素を時間単位で成分分析することは困難である³⁾⁻⁵⁾。

既往の研究で、キャニスター用濃縮システムと質量分析計(GC/MS)を利用したVOCの多成分連続測定が試みられている⁶⁾⁻⁸⁾。しかし、VOC分析は時間的、金銭的なコストが小さくなく、キャニスターによる採取は手動が基本であるため、時間値のデータの報告は少なく、PM2.5の濃度分布と比較した報告は見られない。

そこで、本研究では同様の手法を用いて、PM2.5の前駆物質の一つと考えられているVOCを2時間ごとに10日間連続で測定し、PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したので報告する。

方 法

1. 分析装置

有害大気汚染物質モニタリング調査で使用してい

る自動濃縮装置(Entech社製、Entech7100A)およびGC/MS(Agilent Technology社製7890GC/5975C MSD)を使用した。試料を自動濃縮装置に直接導入するため、実験室外(桜井市内)と装置本体の試料導入口をフッ素樹脂製チューブで接続した。また、チューブ内に外気が滞留するのを防ぎ、サンプリング時間に対応した外気を自動濃縮装置に導入するため、測定期間中は、流量計を接続したポンプで常時、一定流量吸引した。

2. 対象物質および測定方法

有害大気汚染物質測定用標準ガス(住友精化株式会社製HAPs-J44+F7、0.1ppm)および光化学スモッグ先駆物質測定用標準ガス(高千穂化学工業株式会社製PAMS-58、0.1ppm)を対象に「環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル」(平成20年3月、環境省水・大気環境局大気環境課編)に基づく方法でSIM-SCANモードにより測定した。定量は絶対検量線法でおこない、標準ガス濃度が25ppt～10,000pptの範囲で測定した結果の一次回帰曲線を検量線とした。なお、試料濃度が測定期間中、常に100ppt以下の物質については検量線範囲を25ppt～100pptに変更し、試料濃度を挟む3点以上の相関係数の二乗値が0.99以上となる範囲の検量線を用いて、定量を実施した。

3. 測定期間

環境省から依頼のあった2013年度のサンプリング期間⁹⁾を参考に、2013年5月17日(木)10:00～5月27日(金)20:00の期間で2時間ごとに測定した。

4. PM2.5の質量濃度および大気汚染物質濃度

PM2.5質量濃度は県内3地点(天理局、王寺局、自

排櫃原局)で測定している常時監視データ(速報値, 2013年5月1日~31日)を用いた。各地点における使用機器は、堀場製作所製 APDA-375A(天理局), 東亜 DKK 社製 FPM-377-2(王寺局), Thermofisher Scientific 社製 SHARP-5030(自排櫃原局)である(天理局, 自排櫃原局の装置は環境省の PM2.5 モニタリング 試行事業により導入)。

結 果

1. 大気中 VOC 成分の一時間値の測定

容器(キャニスター)採取法では、自動濃縮装置への給気は 150 mL/min で、計 400 mL の試料を濃縮可能である。しかし、本法では外気を加圧して濃縮装置に送ることが困難であるため、容器採取法の設定値では給気量が不足する。そこで、ポンプ流量を約 10,000 mL/min, 自動濃縮装置への給気量を 40 mL/min としたところ、計 200 mL の試料を濃縮することに成功した。測定期間中、対象物質 99 成分のうち、48 成分(ただし、m,p-キシレンはピークが分離できないため合算して定量)が検出され、他 41 成分は検量線の下限值以下、残り 10 成分(アセチレン, エチレン, エタン, プロピレン, プロパン, イソペンタン, シクロペンタン, 2-メチルペンタン, メチルシクロペンタン, 3-メチルヘキサン)は装置による測定自体が困難もしくは、試料中夾雑物の影響により定量イオン/確認イオン比にばらつきが生じた。

2. 常時監視測定局の測定データと PM2.5 質量濃度分布

県内 3 地点における PM2.5 質量濃度分布(日平均値)を図 1 に示す。3 地点とも濃度分布が酷似しており、これは一時間値の濃度分布も同様であった(図 2)。測定局がある 3 地点はいずれも奈良盆地内にあり、濃度分布の類似性から、本測定期間内の PM2.5 質量濃度



図 1 県内の PM2.5 質量濃度(速報値, 日平均値)

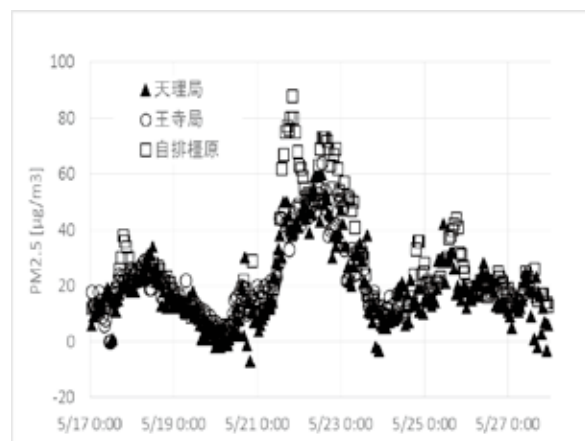


図 2 県内の PM2.5 質量濃度(速報値, 一時間値)

分布は桜井市内(奈良盆地内)でも同様と見なせると考えられた。また、5月22日(水)ほどの地点でも PM2.5 の環境基準値を超過していた。そこで、県内で最も測定項目数の多い天理局の測定データ(CH₄, CO, NMHC, NO, NO₂, NO_x, O_x, SPM, SO₂, THC)から VOC 類(NMHC, CH₄, THC)と PM2.5 質量濃度の日平均値の関連性を調べたが、明確な関連性は見いだせなかった(図 3)。

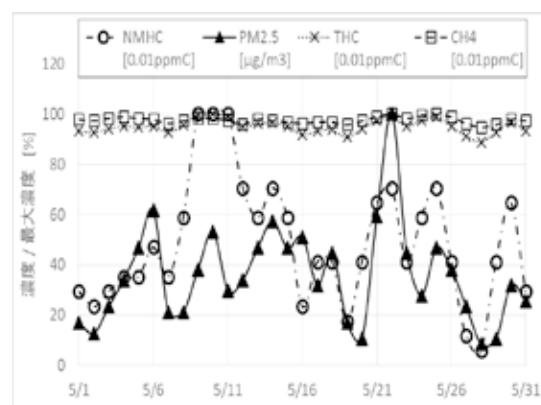


図 3 天理局の測定データ(VOC 類)と PM2.5 質量濃度(速報値, 日平均値)

次に、5月22日前後の天理局各測定データの日内変動を調べたところ、NMHC, NO_x, CH₄ は深夜から午前中にかけて濃度が上昇し、午後からは濃度が減少する傾向が見られ、O_x, SO₂ は午前中から午後にかけて濃度が上昇する傾向が見られた。しかし、PM2.5 質量濃度については日内変動に特徴的な傾向は見られなかった。

3. PM2.5 質量濃度分布と VOC 濃度分布との相関

天理局の PM2.5 濃度の一時間値が 35 µg/m³ 以上の期間を高濃度期間(5月21日(火) 12:00~22日(水) 22:00)、一時間値が 15 µg/m³ 以下の期間(5月19日(土) 0:00~21日(火) 6:00, 5月23日(木) 16:00~24日(金) 6:00, 5月25日(土) 0:00~6:00, 5月26日(日) 18:00

～27日(月)8:00}を低濃度期間と仮定し、大気中から検出された48成分について、平均濃度比(=高濃度期間のVOC濃度平均値/低濃度期間のVOC濃度平均値)および各期間における濃度の変動係数(CV%)を算出したところ、表1に示す6つのグループに分類された。グループの分類基準として、分析法評価に用いる添加回収率の目標値(70～120%)を参考に、平均濃度比が0.7～1.2の範囲内はPM2.5濃度分布との関連性が低いと判定した。変動係数の判定には、有害大気汚染物質の二重測定に係る判定値30%を閾値として設定した。なお、変動係数は、対象期間内に目的成分が常に一定量観測されていない場合は変動幅を過剰に見積もることになるため、平均濃度比の値に応じて、対象期間は表1のように設定した。

表1 VOC類のグループ別判定基準

グループAは、GCカラムの保持時間が短いHCFC-134a,

グループ	平均濃度比	変動係数 CV%	成分数
A	<0.7	<30% (L)	2
B1	>0.7, 1.2>	<30% (H,L)	7
B2	>0.7, 1.2>	>30% (H,L)	12
C1	1.2<	<30% (H)	7
C2	1.2<	>30% (H)	18
D	-	-	2
計			48

※L:低濃度期間, H:高濃度期間

CFC-12が該当した。サンプリング地点周辺でフロン類が短期間に大きな濃度変動する要因はなく、高濃度期間のみ両物質のピークが消失していることから、PM2.5成分が自動濃縮装置内のトラップの吸着能力を低下させる可能性が疑われた(図4)。

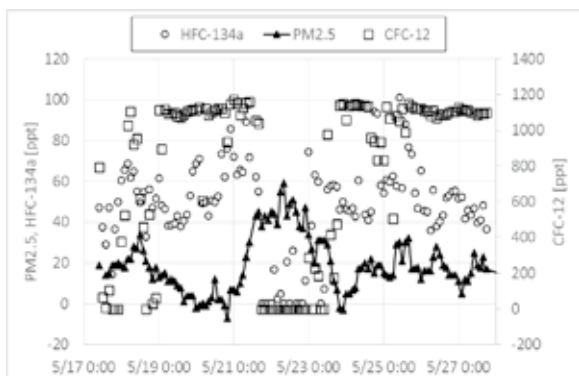


図4 グループAの物質の挙動

グループB1は7成分が該当し、CFC-11、CFC-113、四塩化炭素の3成分は、変動係数が5%未満で全期間中ほぼ一定の濃度を示した(図5)。残り4成分(シクロヘキサン、*n*-ノナン、*n*-プロピルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン)は若干の濃度変動が観察されたもののPM2.5との関連性は低いと考えられた。

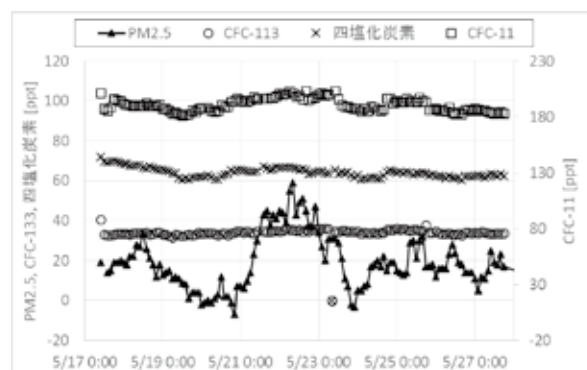


図5 グループB1の物質の挙動

グループC1は7成分が該当した。塩化メチル、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、クロロベンゼンの4成分は、高濃度期間での濃度上昇が観測され、低濃度期間で特段の濃度上昇は見られなかった(図6-1)。

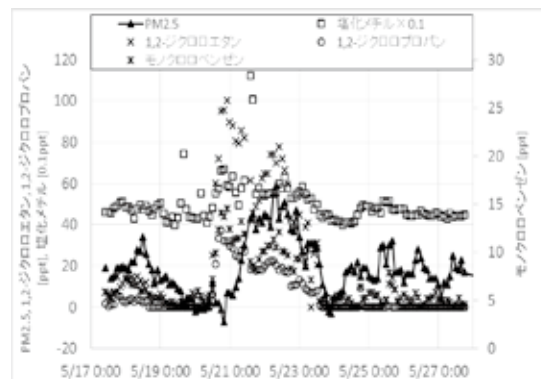


図6-1 グループC1の物質の挙動

一方、ベンゼン、テトラクロロエチレン、3-メチルペンタンの3成分も同様に高濃度期間で濃度上昇が観測されたが、高濃度期間外でも濃度上昇が観測されており、濃度上昇要因は前者と異なると考えられた(図6-2)。

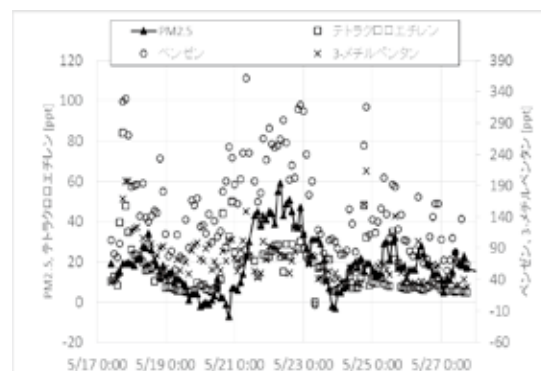


図6-2 グループC1の物質の挙動

グループB2、C2は日内の濃度変動が大きく、グループDは検出された事例が少なく平均濃度比、変動係数を算出することができなかったため、今回の観測結果のみではPM2.5との関連性は解明できなかった。

考 察

PM2.5 および VOC 類の濃度上昇要因を調べるため、米国海洋大気局 (NOAA) が開発した流跡線解析プログラム (HYSPLIT)¹⁰⁾ を用いて後方流跡線解析をおこなった。流跡線の起点は、桜井市 (北緯 34.5217°, 東経 135.8433°) とし、緯度・経度方向にそれぞれ ± 0.5° ずらした 9 点を、3 高度 (500m, 1000m, 1500m) それぞれに与え、計算時間は 72 時間に設定した。気象データは米国国立環境予測センター (NCEP) の GDAS (Global Data Assimilation System, 1°メッシュデータ) を用いた。PM2.5 質量濃度が VOC 測定期間で最大 (59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) となった 5 月 22 日午前 9 時の後方流星線を図 7-1, 2, 3 に示す (表示時間は UTC のため、日本時間と 9 時間の時差がある。).

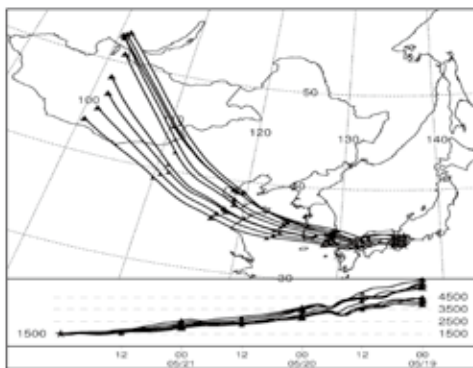


図 7-1 5/22 の後方流跡線 (高度 1500m)

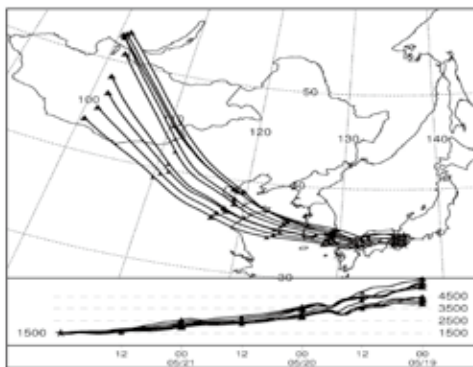


図 7-2 5/22 の後方流跡線 (高度 1000m)

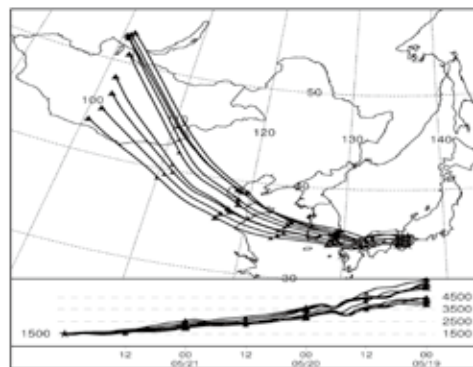


図 7-3 5/22 の後方流跡線 (高度 500m)

どの高度でも中国上空 - 朝鮮半島南端 - 瀬戸内海 - 大阪府を通過し、奈良県内へ気塊が飛来しており、中国大陸からの気塊の影響が推測された。一方、PM2.5 質量濃度が 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の 5 月 20 日午前 9 時の後方流跡線 (図 8-1, 2, 3) は、起点により流跡線の経路が異なり、特に高度 500m では中国上空、朝鮮半島を経由した流跡線がなく、太平洋の清浄な空気の流入により、PM2.5 質量濃度が低減したと考えられた。

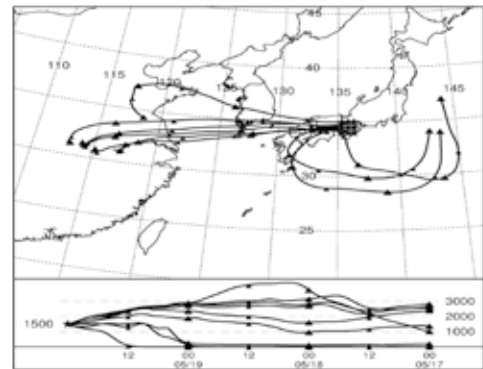


図 8-1 5/20 の後方流跡線 (高度 1500m)

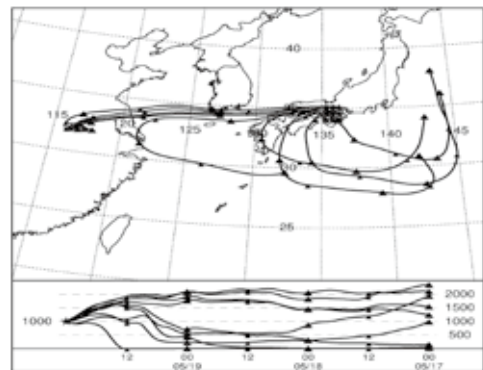


図 8-2 5/20 の後方流跡線 (高度 1000m)

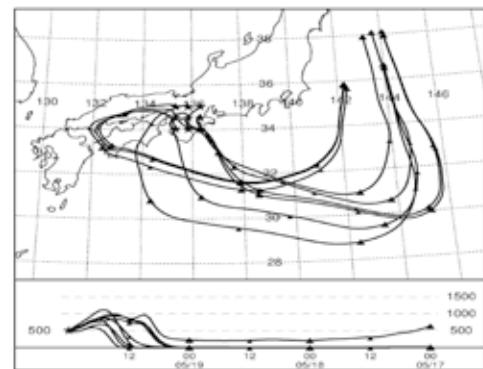


図 8-3 5/20 の後方流跡線 (高度 500m)

PM2.5 質量濃度に類似した挙動を示したグループ C 1 の 4 成分 (塩化メチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン, クロロベンゼン) を対象に、平成 23 年度 PRTR 届出排出量から西日本における大気中への排出量を調査した (表 2)。その結果、1,2-ジクロロプロパンを除く 3 物質は県内の大気への届出排出量は存

在せず、後方流跡線解析（図7, 8）が示した空気塊の経由地（山口県, 広島県, 岡山県, 兵庫県, 大阪府）において排出されている物質であった。今回, VOC類が高濃度で観測された要因は県外からと考えられたが, 中国大陸, 朝鮮半島における排出量の統計データが入手できないため, その発生源を特定することは現時点で困難であった。既往の研究では, 九州地方の1,2-ジクロロエタンの春季・冬季における大陸からの越境移流についても言及¹¹⁾されており, 今後, さらなるデータの蓄積により, 発生源を解明していくことが重要であると考えられる。

表2 平成23年度PRTR届出排出量
(県別, 大気への排出量, 単位: kg/年)

	山口県	広島県	岡山県	兵庫県	大阪府	奈良県
塩化メチル	1,400	-	13	347,010	1,200	-
1,2-ジクロロエタン	25,240	16,000	476	52,701	103	-
1,2-ジクロロプロパン	410	-	36	4	2,150	1,300
モノクロロベンゼン	150,341	570	2,619	2,185	2,189	-

大気濃縮導入装置に直接外気導入することにより, PM2.5高濃度事例におけるVOCの挙動を調査したところ, 下記の結果が得られた。

- 1) 本法で99成分中, アセチレンなどの保持時間が非常に短い5物質を除く94成分は測定可能であり, 測定期間中には48成分が検出された。
- 2) 県内常時測定局3カ所のPM2.5濃度分布にタイムラグがなく, 今回の高濃度事例では奈良盆地内の濃度が均一である可能性が示唆された。
- 3) PM2.5の高濃度期間および低濃度期間を設定し, VOC濃度分布との関連性を調べたところ, 6つのグループに判別することができた。
- 4) 高濃度期間中に成分濃度が低下したグループ(HCFC-134a, CFC-12)はいずれもGCカラム保持時間が短く, PM2.5成分が装置内のトラップの吸着能力を阻害する可能性が疑われた。
- 5) 高濃度期間中に成分濃度が上昇したグループ(塩化メチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン,

クロロベンゼン等)は, 県内ではPRTR届出による大気への排出がないもしくは比較的少ない物質で, 後方流跡線解析および県別のPRTR届出排出量の結果を踏まえると, 奈良県以西の地域からの移流により濃度上昇していると考えられた。また, 4物質の挙動がPM2.5濃度分布に類似していることから, PM2.5の県外移流による汚染を判定する指標物質としての利用可能性が示唆された。

謝 辞

本研究のVOC測定に関する内容は, 国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究および環境省環境研究総合推進費研究課題5B-1101の一環として実施した。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 浅野勝佳, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 49-53 (2012)
- 2) 菊谷有希, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, **47**, 58-60 (2012)
- 3) 浮遊粒子状物質対策検討会: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 19-31 (1997)
- 4) 長谷川就一, 他: 大気環境学会誌, **40**, 181-192 (2005)
- 5) 笠原三紀夫, 東野達: エアロゾルの大気環境影響, 37-70 (2007)
- 6) 名取雄太, 他: 第49回大気環境学会年会講演要旨集, 373 (2008)
- 7) 土屋敦裕, 他: 第51回大気環境学会年会講演要旨集, 332 (2010)
- 8) 村上降一, 他: 長野県環境保全研究所研究報告, **8**, 1-5 (2012)
- 9) 平成25年度微小粒子状物質(PM2.5)成分分析の試料捕集期間の統一について(依頼), 平成24年12月25日, 環境省水・大気環境局大気環境課 事務連絡
- 10) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. NOAA Air Resources Laboratory (2011)
- 11) 村岡俊彦, 他: 全国環境研会誌, **38**, 177-187 (2013)

ドライクリーニングで用いられる各種溶剤の分析方法開発と環境実態調査

荒堀康史・榎原智也・高木康人

Determination of Dry Cleaning Solvents in Water and the Survey of River Water

Yasushi ARAHORI・Tomoya KUWAHARA and Yasuhito TAKAGI

ドライクリーニング業で洗浄用として用いられている石油系・臭素系・フッ素系溶剤の分析方法を開発した。本方法は排水や河川水中に存在するこれらの溶剤をヘッドスペースGC/MSを用いて一斉分析する方法である。この方法を用いることにより、水中の洗浄用各種溶剤を定量下限値0.0001~0.0004mg/Lで定量が可能である。又、クリーニング業で排出されると想定される各種界面活性剤を含む洗剤の影響について検討した結果、これらの洗剤が存在する環境であっても定量性を確保することが出来た。

緒 言

ドライクリーニングで用いられている溶剤は、塩素系溶剤から石油系溶剤への切り替えが進み、最近では臭素系溶剤やフッ素系溶剤も使用されるようになってきている。これらの溶剤の水生生物に対する毒性は、塩素系溶剤であるテトラクロロエチレン¹⁾の場合、オオミジンコへの急性毒性EC₅₀は0.6~22mg/L、魚類のLC₅₀は4.99~23.8mg/Lとの報告があり、トリクロロエチレン²⁾も同程度の毒性がある。これと石油系・リモネン系・臭素系・フッ素系溶剤を比較すると、石油系^{3,5)}やリモネン系⁶⁾は塩素系より強い毒性があり、臭素系溶剤⁷⁾やフッ素系溶剤^{8,12)}で同等~数分の一程度であることから、水生生物を含めた環境問題を考えると、影響の大きい物質である。しかしながらこれらの溶剤については、塩素系以外の溶剤は環境基準や排水基準は設定されておらず、分析方法も石油系・リモネン系・臭素系物質については報告^{13,14)}されているが、フッ素系溶剤の報告事例はほとんど無く、環境中の動態は把握されてるとは言い難い。今回、フッ素系溶剤の分析方法を開発し、石油系・臭素系溶剤とも同時分析することにより、これらの物質の水環境中の汚染実態を調査した。

方 法

1. 対象物質

石油系溶剤、リモネン系溶剤、臭素系溶剤、フッ素系溶剤を対象とした。各溶剤成分の水生生物に対する毒性を表1に示す。

2. 試薬

ノナン、ウンデカンは和光特級、1,1,1,3,3-ペンタフル

オロブタンは和光特級、*d*-リモネン、1-プロモプロパンは和光一級、3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパンと1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパンは45:55混合物、フルオロベンゼンは化学用、*p*-プロモフルオロベンゼンは和光特級、エタノールは残留農薬試験用、塩化ナトリウムは水質試験用、以上和光純薬工業株式会社製。デカンは標準物質、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン、以上東京化成工業株式会社製。1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルはダイキン工業株式会社製、ノナン-*d*20、デカン-*d*22、ウンデカン-*d*24はCDNISOTOPES社製、超純水は小松電子製うるぴゅあKE-0147Aから採取した。

3. 装置

ヘッドスペースオートサンプラーはPerkin Elmer社製Turbomatrix HS-40、ガスクロマトグラフ質量分析計は株式会社島津製作所社製QP-2010Plusを用いた。

4. 測定条件

1) ヘッドスペース装置の条件

コンスタントモード

オープン温度：60℃

保温時間：30分

引き上げ時間：0分

加圧時間：1分

注入時間：0.15分

トランスファ温度：150℃

HSキャリアガス圧力：150kPa

試料量：10mL

2) ガスクロマトグラフの条件

表1 各溶剤成分の毒性

物質名	生物種	毒性測定条件	毒性※ [mg/L]	Cas.No.	種別
ノナン	ニジマス	LC ₅₀ 96h	0.096	111-84-2	石油系
デカン	オオミジンコ	EC ₅₀ 48h	0.029	124-18-5	石油系
ウンデカン	ミジンコ	NOAC	0.0057	1120-21-4	石油系
<i>d</i> -リモネン	ミジンコ	LC ₅₀ 48h	0.421	5989-27-5	リモネン系
1-プロモプロパン	ファットヘッドミ ノー	LC ₅₀ 96h	67.3	106-94-5	臭素系
1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc)	セレナストルム	NOAC 72h	113	406-58-6	フッ素系
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン (HFC-43-10mee)	ミジンコ	LC ₅₀ 48h	11.7	138495-42-8	フッ素系
1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2- トリフルオロエチルエーテル (HFE-347pc-f)	コイ	LC ₅₀ 96h	76	406-78-0	フッ素系
3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン (HCFC-225ca)	ヒメダカ	LC ₅₀ 48h	83.5	422-56-0	フッ素系
1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (HCFC-225cb)	-	-	-	507-55-1	フッ素系
1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン (HFC-c447ef)	藻類	NOAC 72h	24.9	15290-77-4	フッ素系

※複数のデータがある場合は最も毒性が強いデータを示した。

気化室温度 :200℃

カラム : Restek 社製 Rtx-624

長さ 60m, 内径 0.32mm, 膜厚 1.8 μm

カラム温度 : 35℃ (4分) → 10℃ / 分 → 230℃ (3分)

3) 質量分析計の条件

インターフェース温度 : 230℃

イオン源温度 : 200℃

イオン化電圧 : 70V

エミッション電流 : 60 μA

イオン化法 : EI

検出モード : SIM

4) 各物質のリテンションタイムと定量イオン

表2に示す。

5. 標準液作成

ヘッドスペース GC/MS 測定用の標準液は、対象物質各成分をエタノールに溶解して作成した。内部標準物質はフルオロベンゼンと *p*-ブロモフルオロベンゼンを用いた。石油系溶剤であるノナン、デカン、ウンデカンは重水素ラベル化体も使用した。

6. 夾雑物の影響

有機溶剤で洗浄するドライクリーニングは、油性の汚れに対して効果を発揮するが、水溶性の汚れに対しては水洗いの方が洗浄効果が大きい。両方法を併用している事業者もある。水洗いには洗濯用洗剤を用

いるが、事業所排水中に含まれるこの成分が気液平衡を利用しているヘッドスペース法では誤差を与える可能性がある。そのため、市販の洗濯用洗剤を用いて添加回収試験を行い、その影響を評価した。用いた洗剤の諸元を表3に示す。

7. 定量下限値

各物質の定量下限値は、環境省総合政策局環境保健部環境安全課より示された平成20年度環境省化学物質環境実態調査の手引きを参考に行った。試料の濃度は各物質の感度にあわせて、0.0001 ~ 0.0004 mg/L とし、繰り返し回数7回で行った。

8. 環境試料の測定

河川水試料として、大和川流域の環境基準点16地点及び人口密集地4地点。比較的規模の大きい事業所下流6地点の測定を行った。

結 果

標準液の作成は当初、揮発性有機化合物の標準品溶解に良く用いられているメタノールに対象物質を溶解していたが、ガスクロマトグラフ上でフッ素系溶剤の HFC-365mfc と HFC-43-10mee の保持時間が重なることが判明したため、他の溶剤を検討した。いくつかの溶剤を検討した結果、エタノールが適していることがわかったため、標準液はエタノールで作成した。

表2 各物質のリテンションタイムと定量イオン

物質名	リテンション タイム [分]	定量イオン [m/z]	確認イオン [m/z]
ノナン	15.48	57	85
デカン	17.65	57	71
ウンデカン	19.62	57	71
d-リモネン	18.84	68	93
1-ブロモプロパン	9.04	43	122
HFC-365mfc	3.65	65	133
HFC-43-10mee	3.98	69	51
HFE-347pc-f	4.44	83	101
HCFC-225ca	6.32	83	85
HCFC-225cb	6.65	67	69
HFC-c447ef	7.87	113	95

定量下限値は表4に示す値が得られた。この定量下限値で水中の各物質の影響評価が可能な値かどうかの判定は、予測無影響濃度（PNEC）¹⁵⁾が測定出来るかで判断した。予測無影響濃度は今回回収出来たデータを用いて算出した。HCFC-225cbについてはデータが得られなかったため、HCFC-225caと同等と仮定した。また、石油系溶剤についてはデータが少ない物質が多いので、データ数が多いウンデカンの値を用いて予測無影響濃度とした。石油系溶剤のような直鎖アルカンは炭素数が多いほど毒性が強い傾向があるため、ウンデカンを用いることにより毒性を低く見積もることはないと考えられる。ウンデカンの定量下限値はPNECである0.57μg/Lを測定可能な値が得られた。そのほかの溶剤については、リモネン及び1-ブロモプロパンのPNECが7μg/L程度、フッ素系溶剤では80～2200μg/L程度であり、定量下限値はこれらより低い値が得られたため、本方法は環境水中の濃度を評価するのに有効な方法であると言える。

夾雑物の影響を検討するため、市販の洗濯用洗剤4種を用いて添加回収試験を行った。各洗剤を標準使用濃度及び5倍・25倍・125倍・500倍と段階的に希釈した試験液に定量下限値の10倍前後の濃度で各溶剤を添加して、回収率を測定した。また、それぞれの試験液について、塩析の有無による回収率の変化も測定した。

洗剤Aで塩析を用いない場合の洗剤濃度と回収率の関係を図1及び2に示した。図よりフッ素系溶剤のうち、HFC-43-10meeとHFC-c447efは洗剤濃度が高くなると回収率が低下した。石油系はウンデカンが洗剤

表3 夾雑物として用いた洗剤の諸元

銘柄(性状)	界面活性剤※	その他※	標準使用量
A(粉末)	LAS,AE	水軟化剤、アルカリ剤	54g/55L
B(粉末)	α-SF,AE	水軟化剤、アルカリ剤	60g/55L
C(液体)	AE	安定化剤、pH調整剤	40mL/30L
D(液体)	AE,LAS	他安定化剤、pH調整剤	10mL/30L

※主要な成分のみ記載

表4 定量下限値

物質名	定量下限値 (塩析なし) [μg/L]	定量下限値 (塩析あり) [μg/L]
ノナン	0.12	0.12
デカン	0.11	0.18
ウンデカン	0.13	0.18
d-リモネン	0.071	0.057
1-ブロモプロパン	0.043	0.059
HFC-365mfc	0.071	0.070
HFC-43-10mee	0.20	0.44
HFE-347pc-f	0.10	0.17
HCFC-225ca	0.098	0.13
HCFC-225cb	0.095	0.16
HFC-c447ef	0.077	0.054

濃度が低くても影響を受けて回収率が低くなった。ノナン及びデカンは洗剤濃度が高くなると回収率が低下した。それ以外のフッ素系及び臭素系溶剤とリモネンは、洗剤の影響を受けず回収率の低下は見られなかった。続いて同じ洗剤Aを用いた実験で塩析を行った場合の各溶剤成分の回収率の変化を図3及び4に示した。塩析は、試料10mLに塩化ナトリウム3gを添加して行った。フッ素系溶剤では、塩析なしで洗剤濃度が高くなると回収率の低下が見られた2物質の回収率が向上し、塩析により洗剤の影響を排除することが出来た。フッ素系溶剤のうち塩析なしで回収率の低下がみられなかった物質と臭素系溶剤は、塩析を行った場合も洗剤の影響による回収率の低下は無かった。一方、塩析なしでは回収率の低下は見られなかったリモネンは洗剤濃度が25倍希釈程度から影響を受けて、洗剤濃度の上昇と共に回収率が低下した。石油系溶剤についても塩析なしでは影響の小さかった洗剤濃度125倍希釈でも回収率の低下が見られ、塩析により洗剤の影響を大きく受けるようになった。

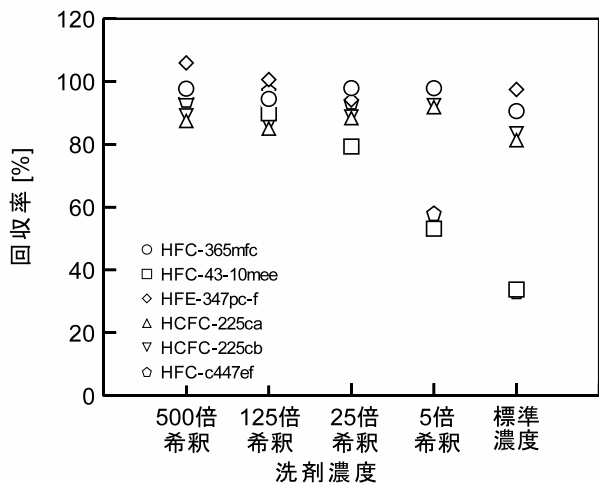


図1 洗剤 A で塩析をしない場合

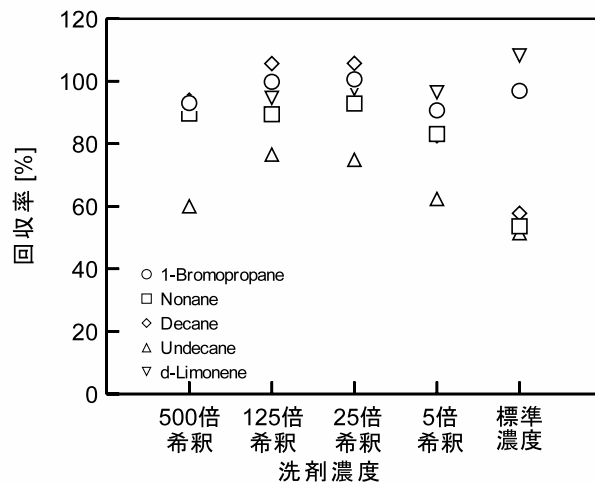


図2 洗剤 A で塩析をしない場合

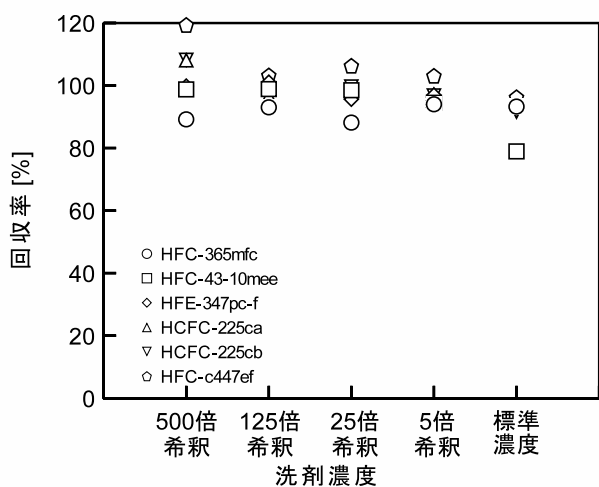


図3 洗剤 A で塩析をした場合

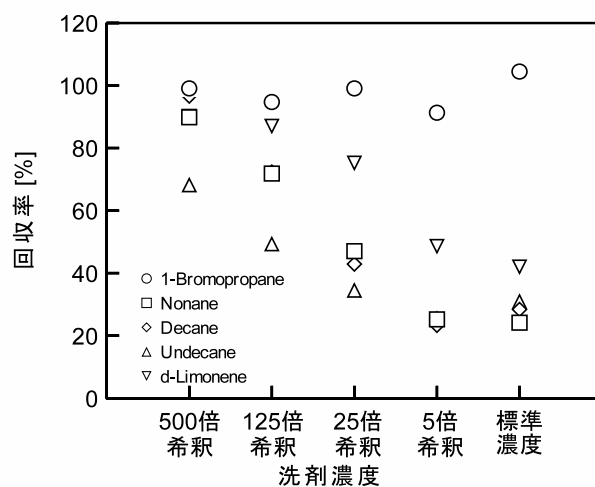


図4 洗剤 A で塩析をした場合

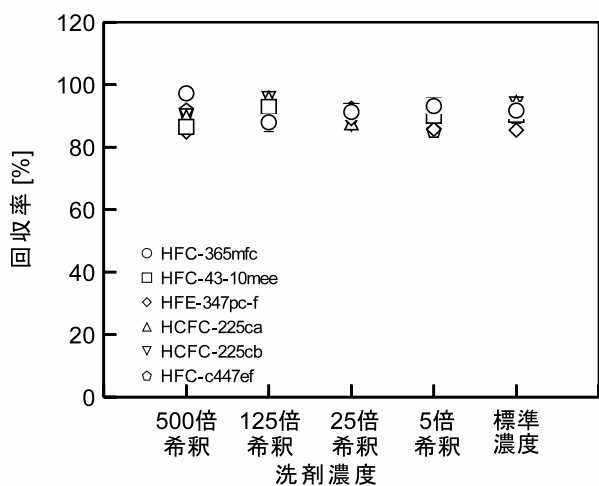


図5 洗剤 C で塩析をしない場合

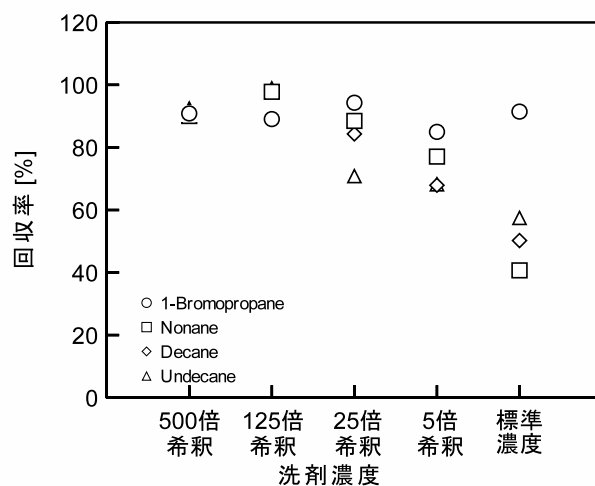


図6 洗剤 C で塩析をしない場合

洗剤 C では、塩析を行わなかった場合、図5に示すように今回用いたフッ素系溶剤は全て洗剤濃度に関わらず、90%前後の良好な回収率が得られた。臭素系溶剤と石油系溶剤については図6に示すように、臭素系

溶剤は洗剤の影響を受けず、石油系溶剤はウンデカンが洗剤濃度 25 倍希釈から回収率の低下が見られ、ノンとデカンは 5 倍希釈で回収率の低下が見られた。

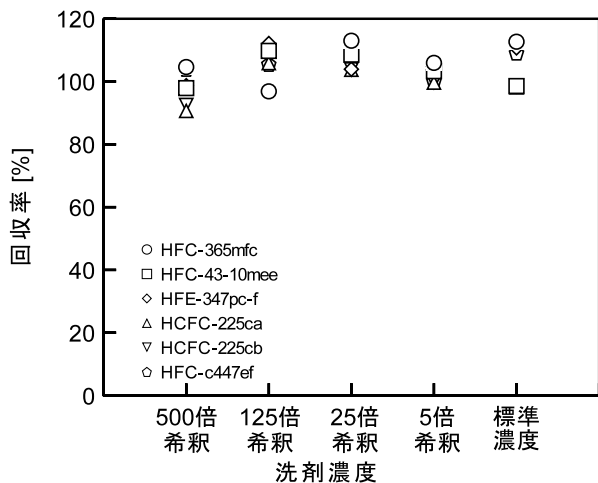


図7 洗剤Cで塩析をした場合

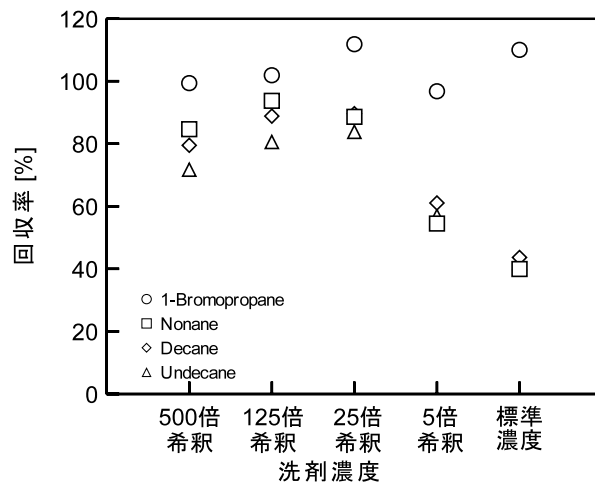


図8 洗剤Cで塩析をした場合

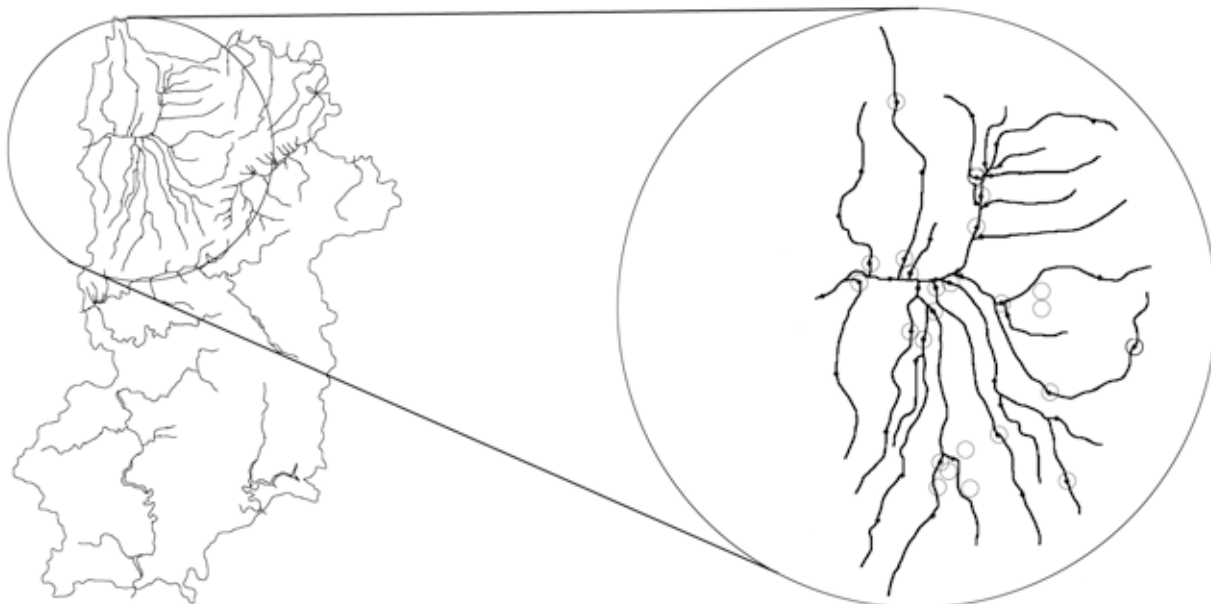


図9 調査地点

リモネンについては、洗剤濃度が上がると回収率が著しく過大になり、洗剤成分に含まれていると考えられたので、回収率は示さないこととした。洗剤Cで塩析を行った場合、フッ素系溶剤は図7に示すように100%近い回収率が得られた。臭素系溶剤と石油系溶剤は図8に示した。臭素系溶剤は良好な回収率が得られたが、石油系溶剤は洗剤濃度が5倍希釈で回収率が低下し、塩析なしよりも低い回収率となった。洗剤B及びDはそれぞれ洗剤A及びCと同様の傾向であり、洗剤の性状による相違が見られた。

測定精度を確保するための内部標準物質について検討した。フルオロベンゼンと*p*-プロモフルオロベンゼンの2物質を検討したが、両物質とも夾雑物の影響は小さく、どちらの物質を用いても定量値に大きい違

いは見られない結果となった。また、石油系溶剤では重水素ラベル化体とネイティブ体はリテンションタイムは少し違うが夾雑物に対する挙動は一致しており、重水素ラベル化体を用いて補正した結果、回収率はほぼ100%となった。

環境試料の調査として、奈良県内で人口及び事業所数が多い奈良盆地の大和川流域の調査を行った。調査地点は図9に示すとおり、一般的な河川として環境基準地点21地点のうち16地点及び、人口密集地の河川4地点を調査した。これらの河川からは、検出されなかった。続いて、汚染の可能性が高い比較的規模の大きい事業所下流6地点での調査を行ったが、各種溶剤は検出せず、現時点ではこれらの溶剤による環境汚染は確認出来なかった。

考 察

ドライクリーニングで用いられる各種溶剤のうち、石油系・フッ素系・臭素系溶剤の一斉分析を行うこと図7洗剤Cで塩析をした場合図8洗剤Cで塩析をした場合が出来た。このうち臭素系溶剤である1-ブロモプロパンについてはパージ&トラップガスクロマトグラフ質量分析法が報告されており、本方法で用いたヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法よりも高感度で測定可能である。しかしながら、本方法はバブリングを行わないため、界面活性剤が高濃度で含まれる泡立つ試料にも適用可能である。

洗剤成分の影響については、洗剤AおよびBでは石油系溶剤と一部のフッ素系溶剤が影響を受け、洗剤CとDでは石油系溶剤が影響を受けた。ここで用いた洗剤の標準濃度は洗濯槽の中の濃度と同等であり、実際の事業所からの排水では濯ぎやその他の工程からの水で薄められるため、影響はこれより小さくなるが、検出した成分の定量を確実にするため、確認する成分により塩析の有無を使い分けることが望ましい。また、影響の受け方により洗剤AおよびBとCおよびDのグループに分けられたが、これらに共通して回収率が低下した石油系溶剤は界面活性剤の、回収率の相違が見られたフッ素系溶剤はそれ以外の成分の影響を受けている可能性がある。

環境調査では現時点では検出されなかった。この理由として、洗浄に使用した溶剤はフィルターを通したり蒸留して再使用しており、基本的に排水から放出されないことになっている。実際の作業では溶剤の漏れ等により、排水中に含まれる可能性はあるが、今回の調査では汚染は確認されず、溶剤による水生生物への影響は現時点では確認されなかった。

文 献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価シリーズ80テトラクロロエチレン, 16-57(2007)
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：初期リスク評価シリーズ87トリクロロエチレン, 15-48 (2007)
- 3) 栄進化学株式会社：R-IMG (NT) Special 製品安全データシート, 3 (2011)
- 4) 安全衛生情報センター：デカン製品安全データシート, 6 (2010)
- 5) 環境省総合環境政策局保健環境部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第7巻第2編I (II), 28 (2009)
- 6) ICPS UNEP/ILO/WHO, Concise International Chemical Assessment Document No.5 Limonene (1998)
- 7) Geiger D.L. et al: Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (Pimephales Promelas) 4, 355 (1998)
- 8) 日本フルオロカーボン協会：HFE-365mfc 化学物質等安全性データシート, 4 (2011)
- 9) 日本フルオロカーボン協会：HFC-43-10mee 化学物質等安全性データシート, 6 (2011)
- 10) 日本フルオロカーボン協会：HFE-347pc-f 化学物質等安全性データシート, 5 (2010)
- 11) 日本フルオロカーボン協会：HCEC-225 化学物質等安全性データシート, 5 (2010)
- 12) 日本フルオロカーボン協会：HFC-c447ef 化学物質等安全性データシート, 4 (2013)
- 13) 荒堀康史, 兎本文昭: 奈良県保健環境研究センター年報, 46, 41-45 (2011)
- 14) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境平成23年度化学物質分析法開発調査報告書, 55-75 (2012)
- 15) 一般財団法人化学物質評価研究機構：化学物質のリスク評価がわかる本, 112-113 (2012)