

札幌市における有害大気汚染物質調査結果について

山本 優 畠山久史 立野英嗣 平野孝二* 北口順一*
向原紀彦 藤田晃三

要 旨

札幌市内5地点において平成9年8月から平成10年7月までの1年間、毎月1回、18種類の有害大気汚染物質の大気中濃度を測定した。その結果、環境基準が設定されている3物質のうちベンゼンは3地点で基準値を上回った。有害大気汚染物質の分布状況は物質によって異なり、ベンゼンでは道路沿道で高く、テトラクロロエチレン等の有機塩素化合物は工場地域で高い測定値を示した。

ベンゼン濃度と大気汚染測定局で測定された二酸化窒素の濃度の間には相関性が認められ、共通の発生源として自動車排出ガスが寄与していると推測された。

1. 緒 言

平成8年5月に大気汚染防止法が改正され、発ガン性等の長期慢性毒性を有する有害大気汚染物質(hazardous air pollutants :HAPs)に対する総合的な対策が開始された。

環境庁はHAPsとして234物質をリストアップし、このうち22物質を優先取組物質に指定した。

さらに早急に対策を立てるべき物質としてベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを指定物質とし、新たに環境基準が設定された。

今回の法改正により、地方公共団体の施策として各地域においてこうした物質の大気中濃度の把握に努めなければならないことが規定された。

本市では平成9年8月から揮発性有機化合物(volatile organic compounds : VOCs)9物質、アルデヒド類2物質、重金属6物質、ベンゾ(a)ピレンの計18物質を5地点で毎月1回、測定を開始した。

今回、平成9年8月から平成10年7月までの1年間の測定結果について、HAPsの分布状況、各汚染物質間の相関等について解析し、本市の有害大気汚染物質の汚染状況を明らかにした。

さらに環境基準の設定されているベンゼンについてその挙動を明らかにし、大気汚染測定局の測定データとの相関性等から発生源の推定を試みた。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び期間

調査地点は一般環境として1.篠路局,2.南保健センター、道路沿道として3.北1条自排局(自動車排出ガス測定局)、発生源周辺として4.厚別局,5.西清掃事務所の5地点であり、このうち篠路局,北1条自排局,厚別局の3地点は大気汚染測定局と同一地点で調査した。図1に調査地点の位置関係を示した。調査期間は平成9年8月から平成10年7月とし、月1回、日平均値を測定した。

2.2 試料の採取法及び分析法

試料の採取法及び分析法については環境庁「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾²⁾に従って実施した。以下にその概要を示す。

1) VOCs

大気試料はキャニスター(ステンレス容器)を用い、一定流量で大気を24時間連続採取した。

* 札幌市 環境局 環境保全部 環境対策課

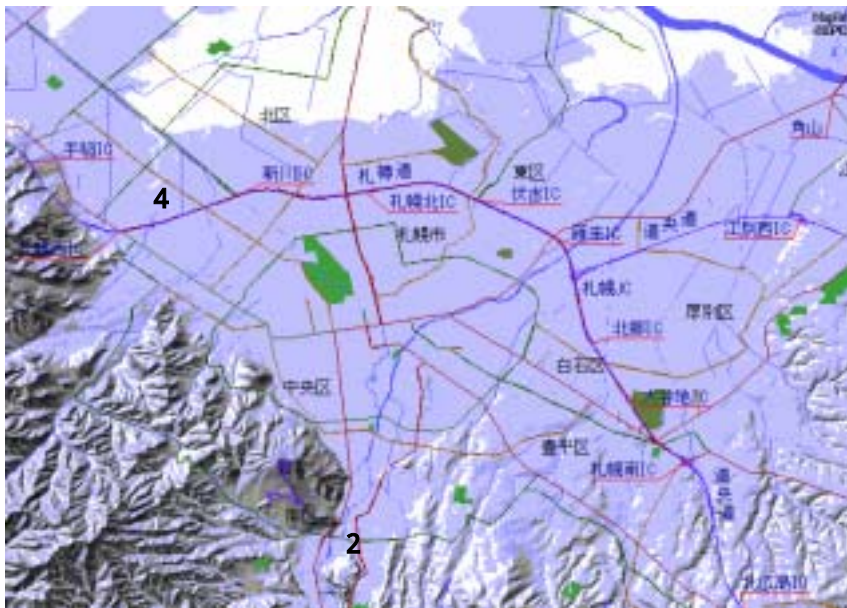


図1 有害大気染物質調査地点

- (一般環境)
- 篠路局
- 2 南保健センター - (道路沿道)
- 北1条自排局 (発生源周辺)
- 4 西清掃事務所 厚別局
- 内は大気汚染測定局

Entech 社製濃縮装置を用いて試料を導入し、HP 社製 6890/5972A-GC/MS を用いて同定・定量した。

2) アルデヒド類

オゾンスクラバーに2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 試料捕集管を2連に接続して大気を吸引し、24時間反応捕集した。

試料採取用の捕集管にアセトニトリル 5ml で溶離し、その一部を紫外可視分光光度計付高速液体クロマトグラフ装置 (high performance liquid chromatography : HPLC) に導入し、分析した。

3) ベンゾ(a)ピレン

シリカ繊維ろ紙に、ハイボリューム (high volume :HV) エアサンプラ - を用いて大気を 24 時間吸引し、ベンゾ(a)ピレンを粉じんと共に捕集した。試料採取したろ紙から超音波抽出後、蛍光光度計付 HPLC で分析した。

4) 重金属

大気中の浮遊粉じんを、HV エアサンプラ - を用いてフィルタ上に捕集した。

試料は圧力容器法を用いて分解し、重金属等の分析に供した。これらの試料溶液をヒ素は水素化物発生装置付き原子吸光光度計、その他の重金属は誘

導結合プラズマ発光分光光度計(inductively coupled plasma emission spectrometer:ICP)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 HAPs の汚染状況

札幌市内 5 地点で測定した HAPs 18 物質の年平均値及び濃度範囲について表 1 に VOCs, 表 2 にアルデヒド類, 重金属, ベンゾ(a)ピレンを示す。また、表 3 に主な HAPs の濃度相関分析表を示す。

現在、環境基準 (年平均値) としてベンゼンには $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレンには $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の基準値が設定されている。

このうち、ベンゼンは北 1 条自排局, 西清掃事務所, 厚別局でそれぞれ, $5.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と環境基準値を超える結果となった。

地点別では道路沿道に位置する北 1 条自排局で最も高く、住居地域である一般環境 2 地点では比較的低いことが示された。

一方、テトラクロロエチレン, トリクロロエチレンは環境基準値を大きく下回ったものの、地点別では西清掃事務所で 2 物質とも比較的高い測定値を示した。

表1 VOCsの測定結果

| 測定地点 | | ベンゼン | テトラクロロエチレン | トリクロロエチレン | 1,2-ジクロロエタン | ジクロロメタン | 塩ビモノマ | クロロホルム | 1,3-ブタジエン | アクリロニトリル |
|------------|--------------------|-----------|------------|-----------|-------------|-----------|-------|---------|-----------|----------|
| 沿道 | 北1条 自排局 | 3.4~8.66 | ND~2.09 | ND~0.35 | ND | 0.39~3.08 | ND | ND~1.0 | ND~0.7 | ND |
| | | 5.66 | 0.79 | ND | ND | 1.42 | ND | 0.34 | 0.12 | ND |
| 発生源 周辺 | 厚別 測定局 | 1.02~6.41 | ND~0.81 | ND~0.32 | ND | 0.31~1.72 | ND | ND~1.07 | ND~0.5 | ND~0.98 |
| | | 3.28 | 0.27 | 0.08 | ND | 0.69 | ND | 0.22 | ND | 0.24 |
| 西清掃 事務所 | 西清掃 事務所 | 1.39~8.9 | ND~4.07 | ND~2.31 | ND | 0.39~6.45 | ND | ND~1.11 | ND~0.4 | ND~1.61 |
| | | 4.75 | 1.68 | 0.88 | ND | 3.39 | ND | 0.29 | 0.14 | 0.33 |
| 一般環境 | 南保健 センター | 1.64~5.09 | ND~2.91 | ND~0.3 | ND | 0.23~3.1 | ND | ND~0.61 | ND~0.38 | ND~1.43 |
| | | 2.84 | 0.35 | ND | ND | 1.09 | ND | 0.24 | ND | 0.25 |
| | 篠路 測定局 | 0.88~5.32 | ND~0.4 | ND~0.27 | ND | 0.24~1.81 | ND | ND~1.05 | ND~0.46 | ND |
| | | 2.71 | 0.10 | ND | ND | 0.79 | ND | 0.27 | 0.11 | ND |
| 定量下限値 | | 0.2 | 0.05 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 0.08 | 0.1 | 0.2 |
| 基準値 | 環境基準 | 3 | 200 | 200 | | | | | | |
| | EPA ⁽¹⁾ | | | | 0.4 | 20 | | 0.4 | 0.04 | 0.1 |
| | WHO ⁽²⁾ | | | | | | 10 | | | |

(単位 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

表2 アルデヒド類, 重金属, ベンゾ(a)ピレンの測定結果

| 測定地点 | | アルデヒド類 | | | 重金属 | | | | |
|------------|--------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-------------|--------------|------------|
| | | ホルムアルデヒド | アセトアルデヒド | ベンゾ(a)ピレン | ニッケル化合物 | ひ素及びその化合物 | マンガン及びその化合物 | ベリリウム及びその化合物 | クロム及びその化合物 |
| 沿道 | 北1条 自排局 | 1.9~8.1 | 1.1~7.0 | ND~0.0023 | ND~0.022 | ND~0.0025 | ND~0.11 | ND | ND~0.01 |
| | | 3.8 | 2.91 | 0.001 | 0.005 | 0.0007 | 0.027 | ND | ND |
| 発生源 周辺 | 厚別 測定局 | ND~3.6 | ND~9.6 | ND~0.0033 | ND~0.011 | ND~0.0046 | ND~0.12 | ND | ND~0.01 |
| | | 1.9 | 2.78 | 0.0013 | 0.006 | 0.0009 | 0.032 | ND | ND |
| 西清掃 事務所 | 西清掃 事務所 | 1.6~6.1 | 1.2~4.9 | ND~0.0082 | ND~0.032 | ND~0.0048 | ND~0.1 | ND | ND~0.013 |
| | | 3.2 | 2.95 | 0.0023 | 0.01 | 0.0010 | 0.036 | ND | 0.006 |
| 一般環境 | 南保健 センター | ND~4.1 | ND~7.1 | ND~0.0035 | ND~0.09 | ND~0.0022 | ND~0.097 | ND | ND~0.01 |
| | | 2.2 | 2.2 | 0.0009 | ND | 0.0006 | 0.023 | ND | ND |
| | 篠路 測定局 | 1.2~11.0 | 0.9~11.0 | ND~0.0067 | ND~0.15 | ND~0.005 | ND~0.17 | ND | ND~0.011 |
| | | 6.3 | 5.38 | 0.0018 | 0.007 | 0.0013 | 0.048 | ND | 0.005 |
| 定量下限値 | | 0.4 | 0.5 | 0.0004 | 0.004 | 0.0005 | 0.001 | 0.004 | 0.004 |
| 基準値 | EPA ⁽¹⁾ | 0.8 | 5 | | 0.042 | 0.0023 | | 0.0042 | 0.00083 |
| | WHO ⁽²⁾ | | | 0.00011 | | | 0.15 | | |

・上段：濃度範囲，下段：年平均値 (単位 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

・年平均値はNDを定量下限値の1/2として算出した。

・基準値等 (1) EPA 発がん性 10^{-5} リスク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (2) WHO 発がん性 10^{-5} リスク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

・NDは定量下限値未満を示す。

・内は環境基準を超えた測定値を示す。

表 3 主な HAPs 濃度間の相関分析表 (相関係数)

| | クロロホルム | ジクロロメタン | テトラクロロエチレン | ベンゼン | ホルムアルデヒド | アセトアルデヒド | ベンゾ(a)ピレン |
|------------|--------|---------|------------|-------|----------|----------|-----------|
| クロロホルム | 1 | | | | | | |
| ジクロロメタン | 0.043 | 1 | | | | | |
| テトラクロロエチレン | -0.089 | 0.759 | 1 | | | | |
| ベンゼン | -0.325 | 0.486 | 0.428 | 1 | | | |
| ホルムアルデヒド | -0.131 | -0.082 | -0.172 | 0.155 | 1 | | |
| アセトアルデヒド | -0.057 | -0.229 | -0.199 | 0.170 | 0.704 | 1 | |
| ベンゾ(a)ピレン | 0.032 | 0.119 | 0.279 | 0.471 | 0.436 | 0.408 | 1 |

現在のところ、上記 3 物質以外に環境基準は設定されていないので他の物質については米国環境保護庁 (environmental protection agency :EPA) 又は WHO が示した基準値と比較して汚染状況を評価した。

この結果、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ホルムアルデヒドについては EPA の示す発ガン性 10^{-5} リスク濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) それぞれ、 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える測定結果が得られた。

ベンゾ(a)ピレンについては WHO の示した発ガン性 10^{-5} リスク濃度である $0.00011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えており、これらの HAPs については今後、調査を継続し、推移を見守る必要がある。

今回、測定された各汚染物質の分布状況について見ると有機塩素系化合物であるテトラクロロエチレン、トリクロロレチレン、ジクロロメタンは $1.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ といずれも西清掃事務所で最も高い数値を示した。

西清掃事務所の周辺は木工団地が近接し、有機塩素系化合物を溶剤として多量に使用する工場等が多数立地していることから、これらの固定発生源の影響を強く受けたものと考えられた。

さらに表 3 に示すように、ジクロロメタンとテトラクロロエチレンには $R=0.759(n=33)$ と強い相関が得られたことから、溶剤等を使用する工場等が共通の発生源となっているものと考えられた。

アルデヒド類についてもホルムアルデヒド及びア

トアルデヒドの間に表 3 に示すよう $R=0.704(n=49)$ と相関が見られることから共通の発生源から由来していることが推定された。

大気中のアルデヒド類の発生源としては自動車排ガスに由来する炭化水素と窒素酸化物が光化学反応によって生成した 2 次生成物である可能性が指摘されている。³⁾

アルデヒド類の発生源については今後、様々な角度から検討していく必要のある課題である。

3.2 ベンゼンの挙動と発生源の推定

今回の調査で環境基準を超えたベンゼンについてその挙動を解析するとともに、発生源の推定を試みた。

図 2 はベンゼンの各調査地点における 1 年間の経月変化を示したものである。

道路沿道に位置する北 1 条自排局を除く 4 地点では夏季の 6 月から 8 月までは環境基準 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回り、逆に 12 月から 3 月までは上回っており、冬季にベンゼン濃度が上昇する傾向が観測された。

ベンゼン濃度の変動については季節変動の他、気象による変動等の様々な要素が考えられるので、今後、さらにデータを集積して詳細な挙動とその要因を明らかにする必要がある。

次に今回の調査地点と同一地点にある大気汚染測定局の大気汚染物質濃度とベンゼン濃度について相関分析を行い、関連性について検討した。

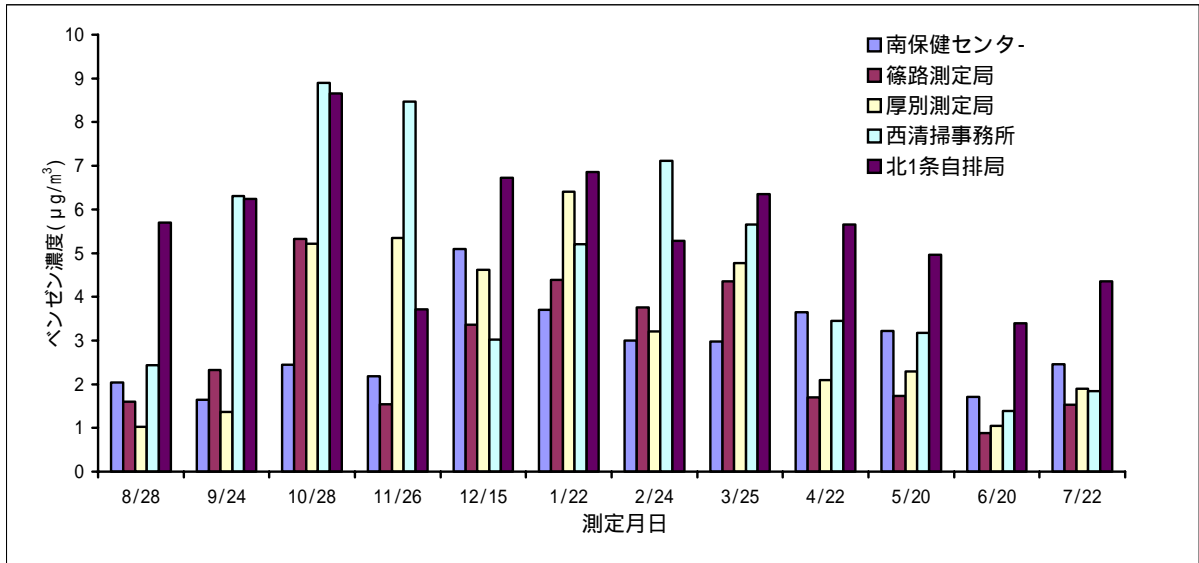


図2 ベンゼンの経月変化

用いた大気汚染データはNO₂、二酸化硫黄（sulfur dioxide:SO₂）、浮遊粒子状物質（suspended particulate matter :SPM）については北1条自排局と篠路測定局、非メタン炭化水素（non methane hydrocarbon :NMHC）は篠路測定局の各1日平均値とした。この結果、図3、図4に示すようにベンゼンとNO₂、NMHCの間にそれぞれ R=0.799(n=24)、R=0.816(n=12)と強い相関が見られたが、SO₂、SPMとベンゼンの間には明瞭な相関は認められなかった。

このようにベンゼンと主として自動車排ガスに由来するNO₂及びNMHCの挙動が類似していることから本市におけるベンゼンの主たる発生源が自動車排ガスであることが推測された。

一方、ベンゼンは各種発生源から排出される際、トルエン等の芳香族炭化水素も同時に排出し、その成分比は発生源毎に一定の規則性があるとされている。⁴⁾

特に自動車専用トンネル内のように発

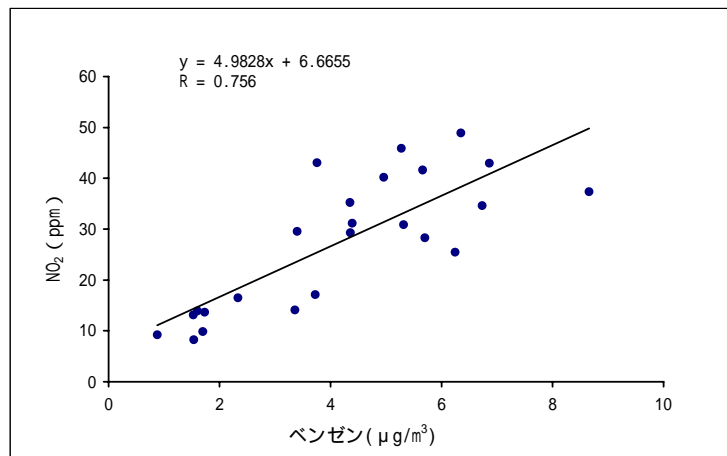


図3 ベンゼンとNO₂の相関

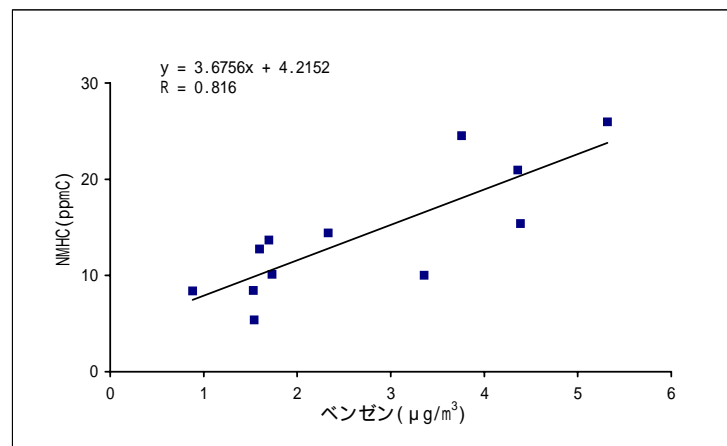


図4 ベンゼンとNMHCの相関

生源が自動車に限定され、平均化された大気の芳香族炭化水素の成分濃度比は変動が少ないと考えられている。

このことから、芳香族炭化水素であるトルエンを同時測定し、ベンゼン、トルエンの濃度相関分析を行って濃度比の変動を調査した。

図5はベンゼン及びトルエンの濃度相関を示したものであるが、相関係数は0.610 (n=30)と明瞭ではないが、ある程度、成分比の規則性が見出され、ベンゼンが工業的に使用されていない本市ではベンゼンの発生源として自動車排ガスが支配的であることが推測された。

4. 結語

札幌市内5地点で1年間、毎月1回、18項目のHAPsを測定したところ以下の点が明らかとなった。

本調査は今後とも継続してデータを集積し、汚染実態及び経年的変化の把握に努めるとともに、今回、明らかになった各汚染物質の発生源等個別の問題についても同時並行的に調査を進める必要がある。

- 1) ベンゼンは3地点において環境基準の年平均値を超えており、道路沿道に位置する北1条自排局で最も高い測定値を示した。
- 2) テトラクロロエチレン、トリクロ

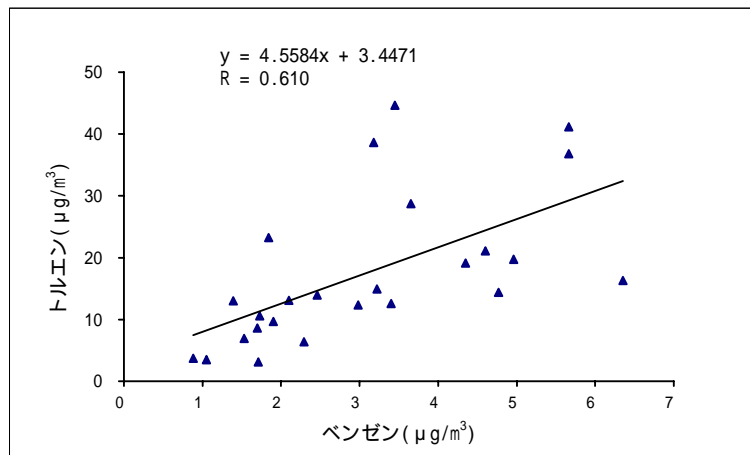


図5 ベンゼンとトルエンの相関

ロエチレンは環境基準値を大幅に下回り、工場の多い西清掃事務所の測定値が最も高かった。

- 3) ベンゼンの経月変化では、夏季に比較して冬季間に測定値が上昇する傾向が観測された。
- 4) 大気汚染測定局の大気汚染データとベンゼンの関連を見たところ、NO₂、NMCHとの間に強い相関性が認められ、自動車排ガスが共通の発生源であることが推測された。

5. 参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル1997
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル1998
- 3) 田中敏之、津嘉山典子：環境大気中における芳香族炭化水素類の成分比特性と発生源の関係.第37回大気環境学会講演要旨集375,1995
- 4) 片岡正光竹内浩士：酸性雨と大気汚染.三共出版.28-39,1998

Results of Hazardous Air Pollutants Surveillance in Sapporo

Masaru Yamamoto ,Hisashi Hatakeyama, Hidethugu Tateno,Kouji Hirano, Jyunichi Kitaguchi,
Norihiro Mukaiharu,Kozo Fujita

During a year, from August, 1997 to July , 1998 we measured 18 hazardous air pollutants (HAPs) once a month at five sampling locations. The concentration of benzene ,one of the three substances regulated by the Environmental Quality Standards , exceeded the standard value at three sampling locations. Distribution situation of HAPs was different for each compound. Benzene levels were high at roadside area while organic chlorinated compounds , such as tetrachloroethylene and trichloroethylene were high in concentration at the industrial area.

The potent correlation of concentration between benzene and nitrogen dioxide measured at air the pollution monitoring stations was noted. It was conjectured that the automobile exhaust gas was a common source of air pollution in those sites