

光化学オキシダント生成に寄与する非メタン炭化水素調査

～ 朝昼比較（平成 21 年春季）～

北九州市環境科学研究所 永富孝則

第 35 回九州衛生環境技術協議会

平成 21 年 10 月（大分市）

1 はじめに

近年、全国的に光化学オキシダント（以下、 O_x ）の上昇傾向がいわれており、本市においても平成 19 年に光化学スモッグ注意報が 10 年ぶりに発令され、翌 20 年にも連続して発令された。そこで、 O_x の原因物質の一つである非メタン炭化水素（以下、NMHC）について、平成 20 年から市内 5ヶ所（一般環境大気：都市部、郊外、工場近傍の 3ヶ所 自動車排出ガス：2ヶ所）で本格的に調査を開始した。

その中で都市部にある北九州観測局において、 O_x と NMHC 及び窒素酸化物（以下、 NO_x ）の常時監視データを参考に、NMHC 及び NO_x のピークが認められる“朝”と、 O_x のピークが認められる“昼”に環境濃度を測定し、その比較調査を行うとともに発生源別寄与も推定した。

2 調査地点の概要

北九州観測局において観測される主要な固定発生源は北西 4.4km 及び北東 4 km に位置する製鉄業の事業所、また移動発生源として北 500m の旧国道（交通量 18,400 台/日）、西 50m の市道（同 18,800 台/日）、南に 230m の県道（同 24,900 台/日）を走行する車両からの排出ガス等の影響が認められる。

3 調査日時と測定方法

晴天で紫外線が強くなる可能性のある下記の日、朝（6時～12時）と昼（12時～18時）に、容器（キャニスター）を用いた減圧採取法で行い、測定は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に準拠し実施した。

平成 21 年 5 月 19 日（火）～20 日（水）、26 日（火）、6 月 1 日（月）～2 日（火）

4 調査物質

O_x 生成に寄与する炭化水素として、光化学スモッグモニタリングステーション用 58 成分混合標準ガス（PAMS-J58）のうち、GC/MS で一斉に測定できる 55 物質で、アセチレン、エチレン及びエタンは除外した。

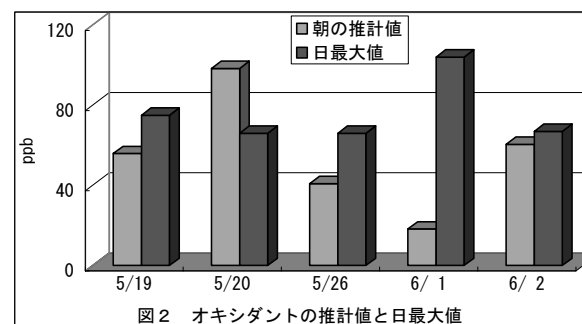
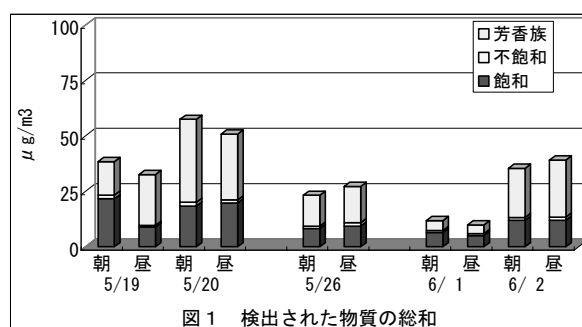
5 調査結果

5-1 濃度比較

各調査時に検出された物質の総和を図 1 に示す。検出された主な物質は朝昼に別なく、炭素数の少ないプロパン、ブタン、ペンタン、中程度の 2-メチルペンタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、炭素数の多い 1,2,4-トリメチルベンゼンであった。各調査日を比較すると各物質濃度は一日単位でパターンが変化しており、5 月 19 日と 20 日では約 1.5 倍、6 月 1 日と 2 日では約 4 倍と変動幅が大きい。同じ日の朝と昼との濃度変動は少なくなっていた。朝と昼を比較すると、5 月 19・20 日、6 月 1 日は朝に比べ昼は低くなっているものの、5 月 26 日と 6 月 2 日は朝に比べ昼の方が高く、 O_x の生成メカニズムから考えると想定外の結果であった。

5-2 O_x 生成量推計

光化学反応性の指標である最大増加反応性



(以下、MIR) を用い、各調査時の朝に検出された各物質の濃度からOx生成量を推計した値と、その日のOx日最大値を図2に示す。5月20日を除き朝の推計値より実際の日最高値の方が高くなっていた。その原因としては、この季節大陸からの移流により既に生成されたOxが流れ込み、当該地域で生成したOxと合算され、Ox濃度が上昇したためと思われる。

5-3 CMB法による発生源寄与推定

各調査日に検出された成分濃度から、CMB (Chemical Mass Balance) 法を用い発生源別寄与率を推定した結果を図3に示す。

今回、解析に用いたのは早狩氏らが開発したソフト¹⁾、発生源プロファイルは環境省が取りまとめたVOC排出インベントリや自動車を対象とした調査事例等から10種類²⁾とし、今回調査対象としていないアセチレン、エチレン及びエタン濃度は、福岡県保健環境研究所で実施した北部九州・山口県の揮発性有機化合物各成分平均濃度から推定した値を用いた。

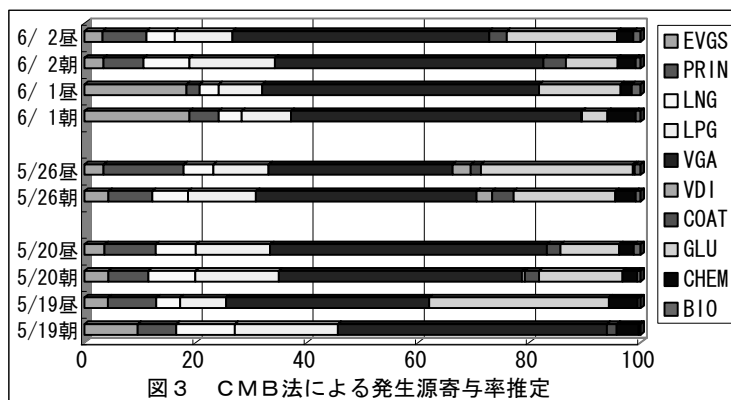


図3 CMB法による発生源寄与率推定

朝と昼を比較すると、朝は天然ガスやLPガスの寄与が若干多く、朝食の準備等で使用量が増加し大気中に放出されたものと思われる。また、自動車排出ガス主にガソリン車排出ガスの寄与も多くなっている。昼はガソリン車排出ガスの寄与は朝と同様に多く、印刷工程及び接着剤の寄与が多くなっている。6月1日は他の調査日に比べプロパン濃度が低く、ガソリン蒸気の寄与が多くなっている。

5-4 Ox生成とNMHCとの関係

Ox生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針で朝6～9時の値を用いているので、各調査日におけるOx値の6～9時の値と日最大値との差(Ox増加分)及びNMHC値の6～9時の値を表1に示す。

Ox濃度が最大となった6月1日は、紫外線量が多いにもかかわらずOx増加分は39ppbと今調査中で一番低くなっていた。

この時のNMHC濃度の朝6時から9時までの平均値及びNOx濃度も低くなっていたことや、Ox濃度が夜中に下がらないことなど、環境要因が複雑でありその原因説明が難しい。

表1 Ox値とNMHC値

月日	Ox (ppb)			NMHC (ppmC) 6-9時
	6-9時 a	日最大値 b	増加分 b-a	
5/19	23	75	52	0.24
5/20	12	66	54	0.24
5/26	15	66	51	0.14
6/1	65	104	39	0.10
6/2	16	67	51	0.19

6 おわりに

Ox生成の原因物質の一つであるNMHCについて、NMHC及びNOx濃度のピークが認められる“朝”と、Ox濃度のピークが認められる“昼”に環境濃度を調査した結果、以下のことが判明した。

朝は天然ガスやLPガスの寄与が若干多く、自動車排出ガス主にガソリン車排出ガスの寄与も多くなる。昼はガソリン車排出ガスの寄与は朝と同様に多く、印刷工程及び接着剤の寄与も多くなる。しかし、プロパン濃度の朝昼の差は、単に天然ガス及びLPガスの使用量で左右され、光化学反応により減少したとは思われないので、Ox生成寄与からは除外される。自動車からの排出割合が多いブタンやペンタン等、印刷工程や接着剤からの排出割合が多いトルエンやキシレン等は、Ox濃度上昇に寄与したものと思われる。

<参考文献>

1) CMB8J.xls Ver. 0.96

2) 佐々木寛介氏ら：関西地域におけるVOC組成と発生源寄与の季節変動、大気環境学会誌、42(4)、219-233(2007)

北九州市における海塩粒子影響調査

北九州市環境科学研究所 ○岡山安幸、寺師朗子

第2回北九州市立大学アクア研究センターとの合同発表会
平成21年11月20日（ウエル戸畑）

1 はじめに

旧北九州空港は跡地利用として、自動車関連産業等の誘致が計画されている。当地は海に近く、塩害が懸念される。そこで、跡地周辺大気中の海塩成分他の濃度測定を行い、①北九州市内大気との比較、②対照地区（岐阜）との比較、③全国の飛来塩分濃度レベルとの比較による海塩粒子の影響調査を行った。

2 北九州市内大気との比較

2.1 試料採取場所

試料採取場所は、空港跡地に隣接し大気状況がほぼ同じと考えられる曾根浄化センターとした。比較のため、日本海側沿岸部に位置するエコタウンセンター、海岸線から10km以上離れた内陸部に位置する企救丘小学校及び井手浦浄水場において試料採取を行った。（いずれも屋上で採取）

試料採取場所の位置関係を図-1に示す。

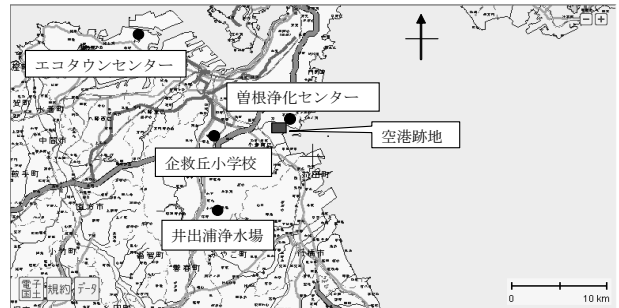


図-1 試料採取場所

2.2 試料採取方法

石英ろ紙捕集法（ろ紙法）：周辺に障害物のない地点で床から1～1.5mのところにおよびφ47mmの石英繊維性ろ紙をセットし、数日間連続して、毎分20Lで吸引捕集したものを試料とした。

2.3 調査期間

各調査地点における試料採取期間を表-1に示す。

表-1 調査期間

採取場所	平成20年												平成21年			
	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
曾根浄化センター																
エコタウンセンター																
企救丘小学校																
井手浦浄水場																

2.4 分析項目

イオン成分（8項目）

塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン

2.5 分析方法

イオン成分：ろ紙の1/4を取り、精製水で20mLにメスアップする。振とう後、10分間超音波抽出して得られた試験液をイオンクロマトグラフで測定した。

2.6 結果及び考察

2.6.1 塩素イオン濃度

海塩の主成分である塩素イオンについて、市内4地点における全調査期間の平均を比較した(表-2)。曾根浄化センターと企救丘小学校の塩素イオン濃度に差は認められず、井手浦浄水場は若干低い値を示した。一方、エコタウンセンターは曾根浄化センターの約2倍の濃度となった。一般に海塩の影響は日本海側のほうが大きいことが知られており、今回の調査結果でも同様の傾向を示した。

企救丘小学校及び井手浦浄水場は、海岸線から10km以上離れているため海塩の影響のない対照地区と想定していたが、今回の結果を見ると、沿岸から約500mの曾根浄化センターと同程度、あるいは若干少ないものの海塩の影響を受けていることが分かった。

また、塩素イオンの季節変動を見ると、いずれの地点においても春秋に比較的低く夏冬に高くなる傾向にあった。

一般的に飛来塩分量は季節風の強い冬場に高くなるといわれているが、今回の調査結果からは明確な差は出なかった。

曾根浄化センターにおける塩素イオン濃度と曾根観測局(大気常時観測局)の風向・風速との関係を調べたところ、曾根浄化センターは東側が海となっているが、東風との相関は認められず、北風(東北東から西北西の範囲)と比較的良好相関($r^2=0.54$)が認められた(図-2参照)。

距離的に近い太平洋側(東)からの飛来よりも日本海側からの飛来の影響を強く受けているものと考えられた。

表-2 4地点塩素イオンの平均($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	回数	最高	最低	平均
曾根浄化センター	34	4.5	0.10	0.92
エコタウンセンター	17	4.4	0.13	1.7
企救丘小学校	19	2.6	0.17	0.96
井手浦浄水場	11	2.3	0.17	0.67

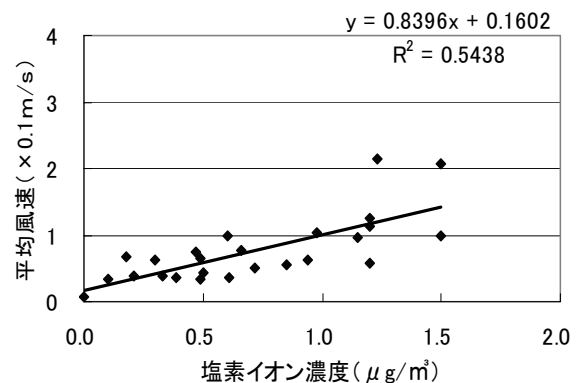


図-2 曾根浄化センターにおける北風と塩素イオンの関係

3 対照地区(岐阜)との比較

3.1 試料採取場所

曾根浄化センター: 1.1に同じ

岐阜T社: 岐阜県岐阜市

岐阜市は濃尾平野の北端に位置し、最も近い海岸線は南方の伊勢湾(太平洋側: 約50km)であり、北北西には若狭湾(日本海側: 約80km)がある。

3.2 試料採取方法

2.2に同じ

ただし、屋上での試料採取に加え、曾根浄化センターについては2階会議室、岐阜T社については工場内の中2階において室内空気採取を行った。採取方法は室外と同様である。

3.3 分析項目及び分析方法

2.4及び2.5に同じ



参考図: 岐阜T社の位置

3.4 結果及び考察

3.4.1 屋上採取大気中海塩濃度の比較

岐阜T社における塩素イオン濃度を、採取時期に近い5,6月の曾根浄化センターの濃度と比較すると、曾根 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、岐阜 $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ同程度となった。一方、曾根における全調査期間の平均塩素イオン濃度は $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり（表-2参照）、5,6月平均の2倍以上となっている。岐阜においては6月のみの採取であるため、年間を通じた海塩濃度は不明であるが、岐阜T社から14km北の伊自良湖の塩素イオン濃度変化から推測すると（図-4参照）、岐阜における6月の塩素イオン濃度は年間平均よりも低い値であったと考えられ、年平均濃度も曾根と同程度ではないかと予想される。

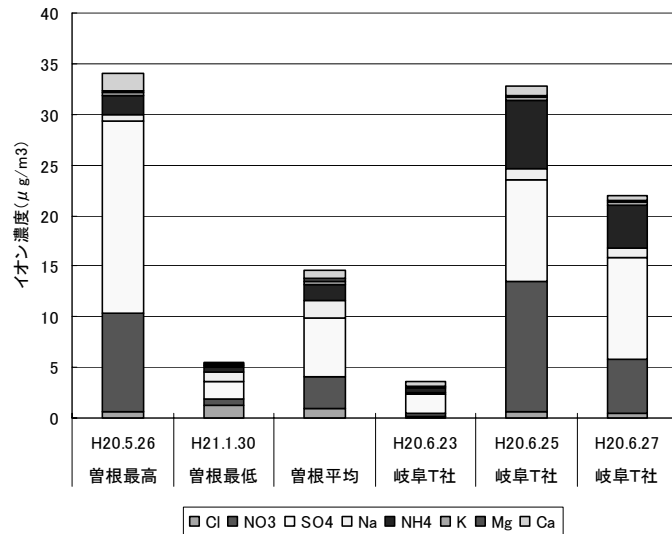


図-3 曾根浄化センターと岐阜T社のイオン濃度の比較

3.4.2 総イオン濃度の比較

曾根浄化センター屋上の各イオン濃度合計量の最高値、最低値及び平均値と岐阜T社屋上での各イオン濃度合計量の比較を図-3に示す。

伊自良湖のデータ（図-4参照）から推測すると、岐阜で総イオン濃度が最も高くなる時期は6月となる。従って岐阜では最も総イオン濃度の高い時期に試料採取したと考えられる。一方、曾根においても総イオン濃度レベルは春に高い値を示している。

岐阜におけるH20.6.25のイオン合計量は $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり曾根浄化センターにおける最高濃度（ $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ：図-3参照）と同値であった。

（参考）伊自良湖（岐阜県）の大気中イオン濃度

対象地域（岐阜）から約14km北に位置する伊自良湖の乾性沈着粒子の月別変化を図-4に示す。

総イオン濃度は6月に最も高く、続いて8月、10月、5月となっている。一方、塩素イオン濃度は4月、11月に高くなっている。

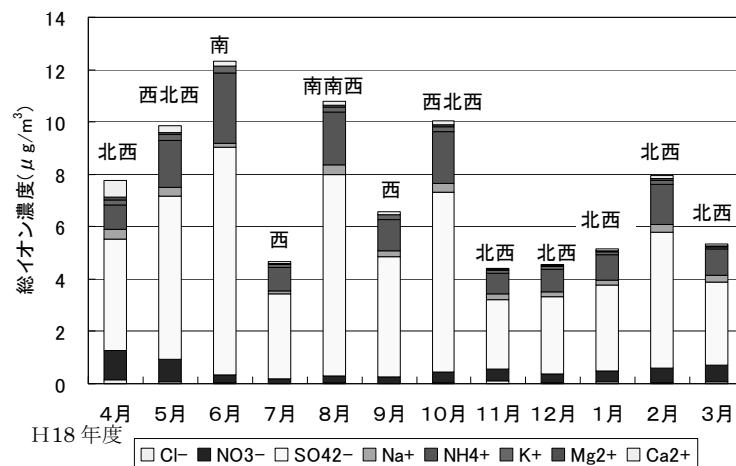


図-4 岐阜県伊自良湖の乾性沈着物の経月変化
※方位はその月の最多風向

3.4.3 室内と室外濃度の比較（建屋による効果について）

曾根浄化センターと岐阜T社の室外と室内のイオン濃度を比較した。結果を図-5に示す。曾根浄化センターは、室内で塩素イオン、総イオン濃度ともに約50%減少している。曾根浄化センターはごく普通の建物で、外気を遮断するような特別な設備はない。室内の採取場所は2階会議室で、特に使用の制限はしていないが、通常は扉を閉めた状態であった。そのため、外部とある程度遮断され低い値となったと思われる。

イオン成分によって、減少率が大きく異なるが、これは粒子の大きさや性状の違いによるものと考えられる。

一方、岐阜T社では、室外と室内のイオン濃度の合計は、ほぼ同値で、よく換気されていると考えられた。岐阜の室内採取場所は工場内の中二階で人の出入りも多く、換気も十分なされているためであろう。しかし一方で、個別のイオン成分を見ると、室内のほうが高くなっているものがあり、室内の発生源による上乘せが示唆された。

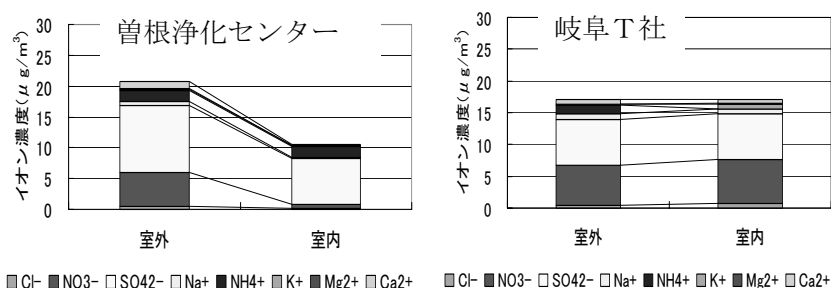


図-5 曾根浄化センターと岐阜T社の室外と室内の比較

建屋による屋外のイオン成分削減の効果については、曾根の室内室外の分析結果から判断するのが適当と考えられる。すなわち、ごく普通の建築物でもドアを閉めておくといった対応によりイオン濃度を半減させる効果があると考えられる。

4 全国の海塩濃度レベルとの比較

4.1 試料採取場所

曾根浄化センター：2.1に同じ

4.2 試料採取方法

ろ紙法：2.2に同じ

ドライガーゼ法 (JIS Z 2382)：市販のガーゼを2枚重ねにして10cm×10cmの枠に固定し、雨よけ(屋根)をつけて数日間、地面に対して垂直に固定し放置したものを試料とした。

4.3 調査期間

平成20年10月～平成21年1月。

4.4 分析項目

イオン成分(8項目)：2.4に同じ

4.5 分析方法

ろ紙法：2.5に同じ

ドライガーゼ法：試料採取後のガーゼを細かく切り、ミリQ水20mLを加え水浴中で20分間加熱する。冷却後ろ紙を用いてろ過し40mLとした後イオンクロマトグラフで測定した。

ドライガーゼ法の表記は、一定面積(100cm²)のガーゼに付着した一日あたりの塩化ナトリウム量(mdd※)として表す。(通常「飛来塩分量」は年間平均である)

※1mdd=1mg/dm²/day, 1d m²=100cm²

なお、ドライガーゼ法は海塩濃度のみの測定方法であるが、ろ紙法との比較のため、同じ試験液を用いて他のイオン類の測定も行った。

4.6 結果及び考察

4.6.1 ろ紙法及びドライガーゼ法による海塩濃度の比較

曾根浄化センターのドライガーゼ法とろ紙法で測定した塩素イオン濃度の相関関係を図-6に示す。相関係数は、0.57と比較的良好な相関がみられた。そこで回帰式($y=1.1185x-0.2425$)より塩素イオン濃度からドライガーゼ法のNaCl(mdd)量を推定した。結果を表-3に示す。小倉南区に位置する3地点(曾根浄化センター、企救丘小学校、井手浦浄水場)でイオン合計量は企救丘小学校、井手浦浄水場が低い傾向であったが推定海塩粒子量の平均値はほぼ同値であった。建設省土木研究所の調査資料によると海塩の影響の「比較的少ない地域」に分類される。

エコタウンセンターの推定海塩粒子量の平均値は4地点中最も高い値になっており、「比較的多い地域」に分類される。沿岸に近いところでは高くなると思われる。

岐阜T社の塩素イオン濃度は、ほぼ同時期に測定した曾根浄化センターの濃度とほぼ同値であり、推定海塩粒子量は0.35mddとなった。しかし、岐阜における試料採取が6月のみで塩素イオン濃度の低い時期であったと考えられることから、この値も実際より低く見積もられている可能性が高い。いずれにしても、土木研究所の調査資料と同様の分類をすると曾根と同様に「比較的少ない地域」に分類されると考えられる。

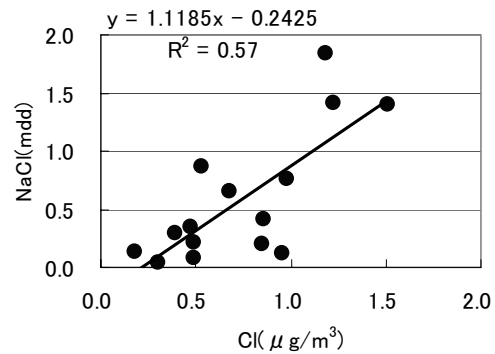


図-6 曾根浄化センターのドライガーゼ法とろ紙法で測定した塩素イオン濃度の相関

5 まとめ

- (1) 海塩粒子の影響は、北九州市内で比較すると、日本海に近い若松区のエコタウンセンターに比べ、内陸部の2地点（企救丘小学校、井手浦浄水場）及び太平洋に近い曾根浄化センターでは小さいことが明らかとなった。
- (2) 対照地区（岐阜）と曾根浄化センターの海塩粒子濃度を比較すると、同程度であり北九州市での操業に支障はないと推定される。
- (3) 塩素イオン濃度から推定した飛来塩分濃度の全国との比較では、エコタウンセンターは「比較的多い地域」に、曾根浄化センター、企救丘小学校及び井手浦浄水場は「比較的少ない地域」に分類された。したがって、北九州市内の大部分が「比較的少ない地域」に分類されると考えられる。

表-3 ろ紙法から推定した NaCl(mdd)量

	回数	最高	最低	平均
曾根浄化センター	31	4.8	0.09	0.93
エコタウンセンター	17	4.7	0.08	1.9
企救丘小学校	19	2.7	0.29	0.91
井手浦浄水場	11	2.6	0.05	0.86
岐阜T社	2	0.37	0.33	0.35
特に少ない	※0.1未満			
比較的少ない	※0.1以上 1未満			
比較的多い	※1以上 10未満			
特に多い	※10以上			

※建設省土木研究所資料第3175号より

光化学オキシダント生成に寄与する非メタン炭化水素調査 北九州市環境科学研究所 永富孝則

第2回北九州私立大学アクア研究センターとの合同発表会
平成21年11月20日（ウエル戸畑）

1 はじめに

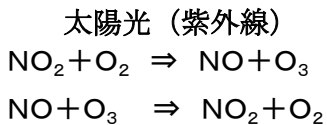
近年、全国的に光化学オキシダント（以下、 O_x ）の上昇傾向がいわれており、本市においても平成19年に光化学スモッグ注意報が10年ぶりに発令され、翌20年にも連続して発令された。そこで、 O_x の生成メカニズムから考えて、その原因物質の一つである非メタン炭化水素（以下、NMHC）について、平成20年から市内5ヶ所（一般環境大気：都市部、郊外、工場近傍の3ヶ所 自動車排出ガス：2ヶ所）で実態把握を目的に調査を開始した。

その結果、環境大気中の四季毎の平均的な組成、地点毎の傾向及び都市部における昼夜の濃度も概略把握できたので、これらを用い過去との比較及び発生源寄与を推定した。

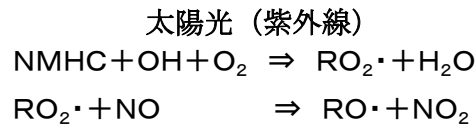
2 光化学オキシダントの生成メカニズム

工場の煙や自動車の排出ガスなどに含まれる窒素酸化物（以下、 NO_x ）や炭化水素などが、太陽の紫外線により光化学反応を起こし、 O_x という有害な物質（主成分はオゾン 以下、 O_3 ）が生成し、この物質によるスモッグを光化学スモッグという。

<NMHCが存在しない場合>



<NMHCが存在する場合>



NO_2 は太陽光の照射を受け NO と原子状 O に分解し、原子状 O は O_2 と反応して O_3 を生成する。その後 O_3 は NO と反応して NO_2 と O_2 を生成する。NMHCがない場合は平衡状態で O_3 は増えないが、NMHCがある場合はNMHCから生成するラジカルが NO と反応するため、平衡でなくなり O_3 が増加する。

なお、 O_x 生成の原因とならない物質として、メタン及び7種類のフロン類は除外されている。

3 調査地点と調査方法

調査地点は市内で大気の状態を常時監視している大気環境測定点の内、一般環境大気測定局の3ヶ所（北九州、企救丘、若松）、自動車排出ガス測定局の2ヶ所（門司、西本町）を選定し、毎月1回、24時間連続採取を行った。調査地点を図1に示す。

また、 O_x は太陽の紫外線を受け光化学反応を起こすため、この紫外線の照射がない夜間（21時～翌6時）と、光化学反応を起こす昼間（9時～18時）に、市内の中心にある都市部の北九州観測局で試料採取を行い、比較調査も行なった。

24時間連続 平成20年1月から毎月1回（調査地点：市内5ヶ所）

昼夜比較 平成20年夏季、秋季、冬季、平成21年春季（北九州観測局）

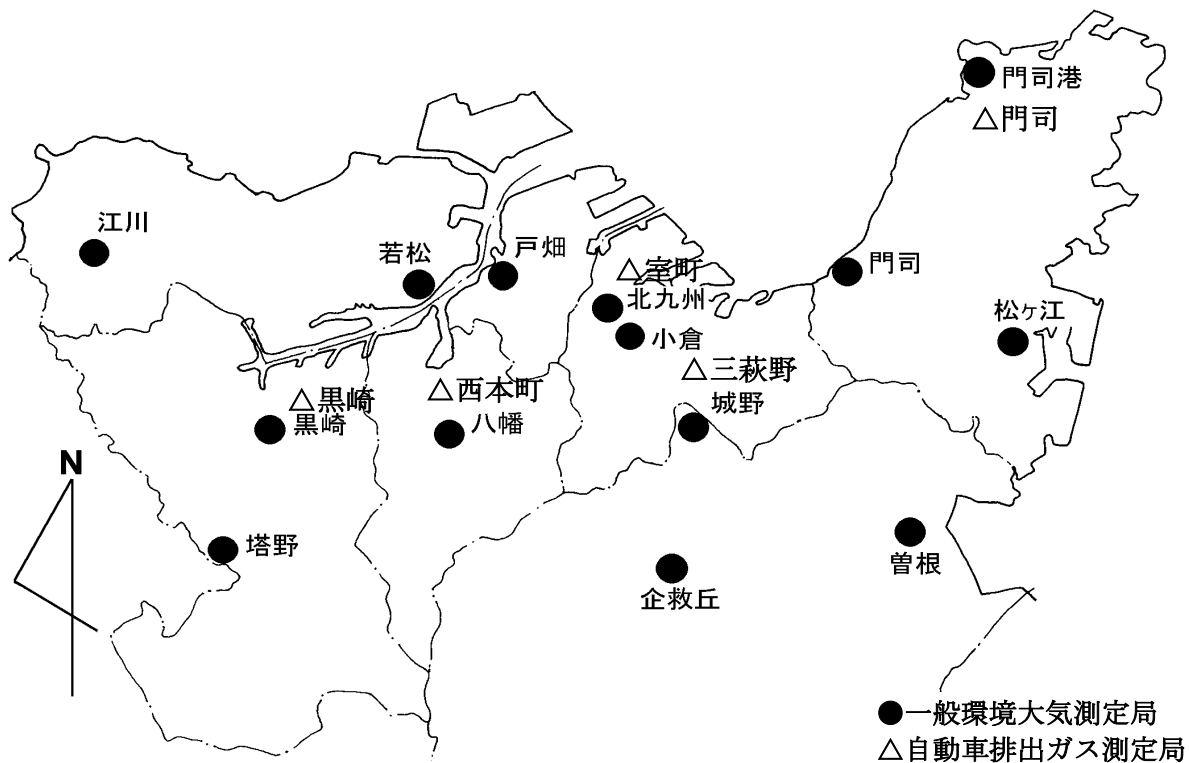


図1 調査地点と常時監視測定局

4 試料採取と測定方法

毎月行われる有害大気汚染物質モニタリングと同じ容器（キャニスター）を用いた減圧採取法で行い、測定は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に準拠した。

5 調査物質

Ox生成に寄与する炭化水素として、光化学スモッグモニタリングステーション用58成分混合標準ガス（PAMS-J58）のうち、GC/MSで一斉に測定できる55物質で、表1に示す。なお、除外したのはアセチレン、エチレン及びエタンである。

表1 各調査物質

非メタン炭化水素（NMHC）55項目			
1) プロピレン	16) 2,3-ジメチルブタン	31) 2,3,4-トリメチルペンタン	44) n-プロピルベンゼン
2) プロパン	17) 2-メチルペンタン	32) トルエン	45) 3-エチルトルエン
3) i-ブタン	18) 3-メチルペンタン	33) 2-メチルヘキサン	46) 4-エチルトルエン
4) 1-ブテン	19) 2-メチル-1-ヘンテン	34) 3-メチルヘキサン	47) 1,3,5-トリメチルベンゼン
5) n-ブタン	20) n-ヘキサン	35) n-オクタン	48) 2-エチルトルエン
6) t-2-ブテン	21) メチルシクロペンタン	36) エチルベンゼン	49) β-ピネン
7) c-2-ブテン	22) 2,4-ジメチルペンタン	37) m,p-キシレン	50) 1,2,4-トリメチルベンゼン
8) i-ヘンタン	23) ヘンセン	39) スチレン	51) n-デカン
9) 1-ヘンテン	24) シクロヘキサン	40) o-キシレン	52) 1,2,3-トリメチルベンゼン
10) n-ヘンタン	25) 2-メチルヘキサン	41) n-ノナン	53) m-ジエチルベンゼン
11) 2-メチル-1,3-ブタジエン	26) 2,3-ジメチルペンタン	42) i-プロピルベンゼン	54) p-ジエチルベンゼン
12) t-2-ヘンテン	27) 3-メチルヘキサン	43) α-ピネン	55) n-ウンデカン
13) c-2-ヘンテン	28) 2,2,4-トリメチルペンタン		
14) 2,2-ジメチルブタン	29) n-ヘプタン		
15) シクロペンタン	30) メチルシクロヘキサン		
		飽和炭化水素類	27物質
		不飽和炭化水素類	11物質
		芳香族炭化水素類	17物質

6 市内5ヶ所の調査結果

6-1 濃度比較

市内5ヶ所で検出された物質の総和を図2に、飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類及び芳香族炭化水素類の3種類に類別した分類毎の割合を図3に示す。

検出された主な物質は地点及び季節に別なく、炭素数の少ないプロパン、ブタン、ペンタン、中程度の2-メチルペンタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、炭素数の多い1,2,4-トリメチルベンゼン、デカン、ウンデカンであった。炭素数の少ないプロパン等は冬・秋に濃度が高く春・夏に低く、中程度のトルエンは夏・秋に高く冬・春は低く、炭素数の多いウンデカン等は春には低いもののその他の季節では同程度であった。

検出された物質の総和を比較すると、一般環境大気では工場近傍の若松が一番高く、次に都市部の北九州、郊外の企救丘の順であり、季節別では各観測局とも秋季が一番高く、次に冬、夏、春の順であった（秋季の12月、濃霧が発生）。分類別では各観測局とも冬季飽和炭化水素類の占める割合が多く、春季では芳香族炭化水素類の割合が多くなった。都市部の北九州と郊外の企救丘の分類割合は同様であるが、工場近傍の若松では冬季飽和炭化水素類が極端に多く、春季は芳香族炭化水素類が多くなっていった。

自動車排出ガス測定局では西本町の方が濃度は高く、一般環境大気と比べても各季節とも一番高く、秋季が特に高濃度であった。分類別では、門司は飽和炭化水素類の占める割合が多く、西本町は一般環境大気のパターンと特に相違はなく同様であった。

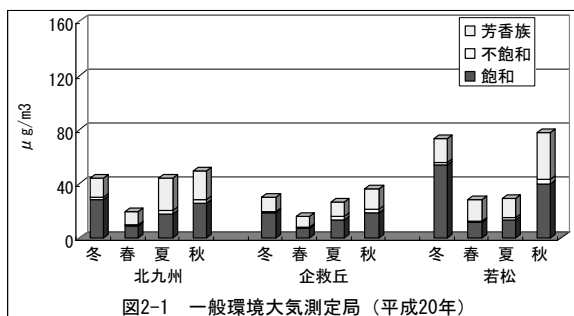


図2-1 一般環境大気測定局（平成20年）

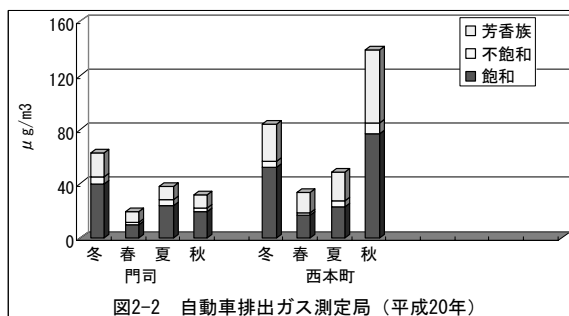


図2-2 自動車排出ガス測定局（平成20年）

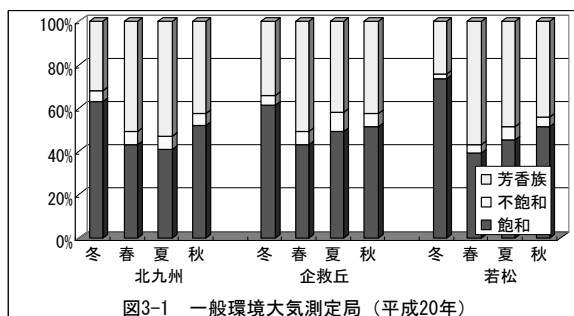


図3-1 一般環境大気測定局（平成20年）

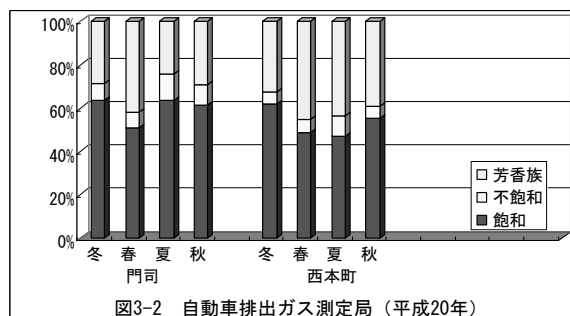
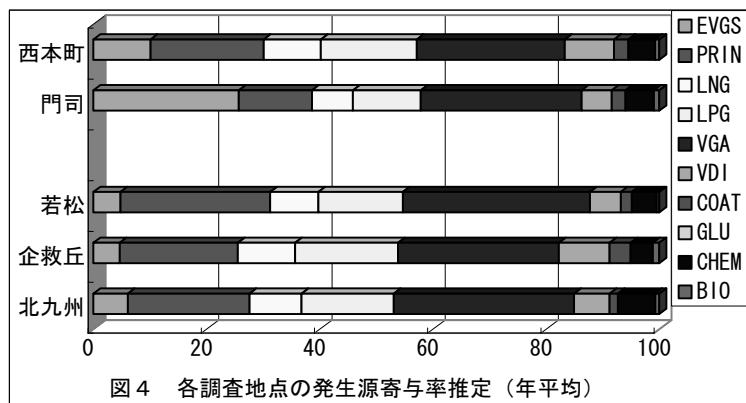


図3-2 自動車排出ガス測定局（平成20年）

6-2 CMB法による発生源寄与推定

各調査日に検出された成分濃度から、CMB法（Chemical Mass Balance：環境大気をある地点で採取すると様々な成分が含まれ、その中には様々な発生源から排出された成分が拡散・移流してきている。その成分濃度とその環境に影響したと予想される複数の発生源の成分濃度から、影響を与えた発生源を推定しその寄与率を求める。）を用い発生源別寄与率を推定した結果を図4に示す。今回、解析に用いたのは早狩氏らが開発したソフト¹⁾、発生源プロファイルは環境省が取り

まとめた揮発性有機化合物(以下、VOC) 排出インベントリや自動車を対象とした調査事例等から、ガソリン蒸気(EVGS)、印刷工程(PRIN)、天然ガス(LNG)、LPガス(LPG)、自動車排ガス(ガソリン車:VGA、ディーゼル車:VDI)、塗料(COAT)、接着剤(GLU)、化学製品(CHEM)、植物起源(BIO)の10種類²⁾とし、今回調査対象としていないアセチレン、エチレン及びエタン濃度は、福岡県保健環境研究所で実施した北部九州・山口県のVOC各成分平均濃度から推定した値を用いた。



一般環境大気各地点を比較すると、北九州では近くにガソリンスタンドがある影響かガソリン蒸気の寄与が他の地点に比べ若干多く、自動車排ガスの寄与も約40%と多く、化学製品の寄与も他の地点に比べ多くなっている。企救丘では住居地域のためか天然ガス及びLPガスの寄与が他の地点より多くなっているものの、自動車排ガス特にディーゼル車の寄与が多くなっている。若松では印刷工程の寄与が多く、自動車排ガスの寄与も多くなっている。

自動車排出ガス測定局では、近くにガソリンスタンドがある門司でガソリン蒸気の寄与が特に多く、西本町では門司に比べディーゼル車の寄与が多くなっている。

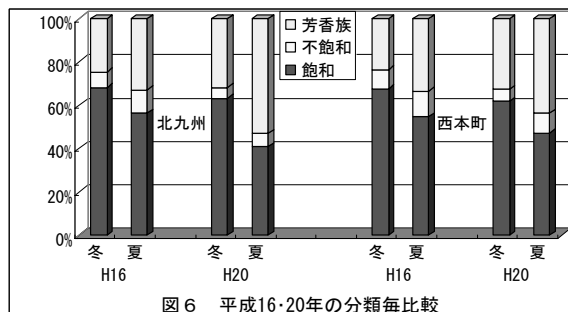
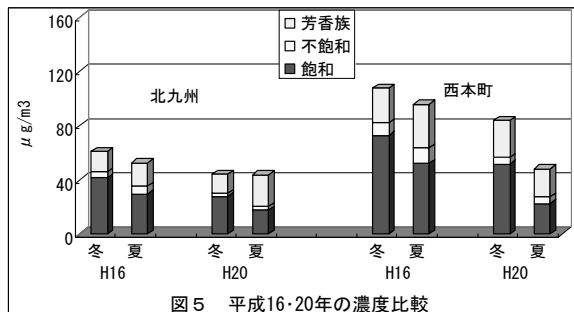
全調査地点とも自動車排ガスの寄与が約40%を占めており、自動車排出ガス測定局の特徴はあまり認められなかった。

全調査地点とも自動車排ガスの寄与が約40%を占めており、自動車排出ガス測定局の特徴はあまり認められなかった。

6-3 過去の調査結果との比較

平成16年度にOx対策への基礎データを提供することを目的として、夏季(平成16年8月)と冬季(平成17年2月)に北九州と西本町の環境調査を実施した。その時の結果と今回との濃度比較を図5に、分類毎の比較を図6に示す。

検出された物質の総和を比較すると、北九州・西本町とも平成16年度に比べ平成20年の濃度は低くなっていたが、冬季の方が高いパターンは同様であった。分類別では北九州・西本町とも平成16年度に比べ平成20年は芳香族炭化水素類の占める割合が多くなっていた。



7 昼夜の調査結果

7-1 濃度比較

北九州観測局で検出された物質の総和を図7に、飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類及び芳香族炭化水素類の3種類に類別した分類毎の割合を図8に示す。

検出された主な物質は昼夜に別なく6-1と同様であったが、プロパンは各季節とも昼間より夜間の方が高く、夜間住宅等で都市ガスやLPガスの使用量増加に伴い大気中に放出されたものと思われる。昼間では夏季は炭素数中程度のベンゼンやトルエン等が夜間に比べ若干増加し、植物由来である2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)が $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上検出された。秋・冬季はプロパンを除き全ての物質で夜間より高く、特に秋季は高濃度で検出された。

検出された物質の総和を見ると、夜間は各調査日による濃度の変動は少なく各季節とも約 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後で一定であった。昼間は各調査日による濃度の変動は夏・春季ではほとんど見られなかったが、秋季($251\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $102\mu\text{g}/\text{m}^3$)や冬季($43\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $120\mu\text{g}/\text{m}^3$)では変動範囲が2~3倍と大きく、風向や風速などの気象条件により大きく左右されたものと思われる。次に、夜間と昼間との物質の総和を比較すると、夜間に比べ昼間は夏季で1.4倍、秋季で3.7倍、冬季で1.7倍、春季で1.1倍に増加していた。この増加分は秋・冬季では光化学反応が減衰するので、昼間に発生する工場や自動車排ガスなどからの非メタン炭化水素量に匹敵するものと思われる。

分類別では各季節とも夜間はプロパン等の飽和炭化水素類の占める割合が多く、昼間では夏・秋・冬季とも芳香族炭化水素類の占める割合が多くなっている。春季は昼間紫外線量が多くなり光化学反応性が高い芳香族炭化水素類が反応したことで、飽和炭化水素類のヘキサンが高濃度で検出されたため、他の季節と異なるパターンを示した。なお、不飽和炭化水素類の占める割合は昼夜を問わず同程度であった。

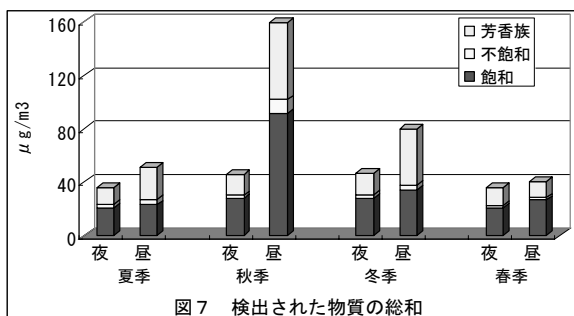


図7 検出された物質の総和

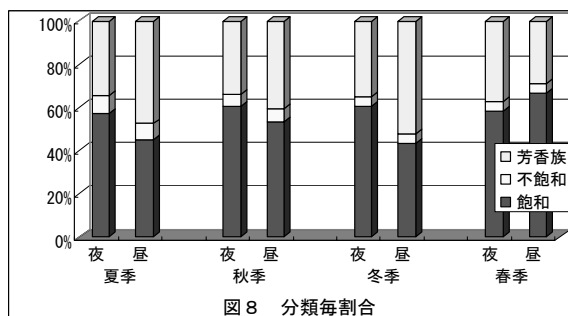


図8 分類毎割合

7-2 CMB法による発生源寄与推定

各調査日に検出された成分濃度から、CMB法を用い発生源別寄与率を推定した結果を図9に示す。

昼夜を比較すると、夜間は天然ガスやLPガスの占める割合が多くなる特徴があり、ディーゼル車排出ガスの占める割合も多くなり、大型トラック等の運行が夜間活発になっているものと思われる。昼間はガソリン蒸気及びガソリン車排出ガスの割合が増加

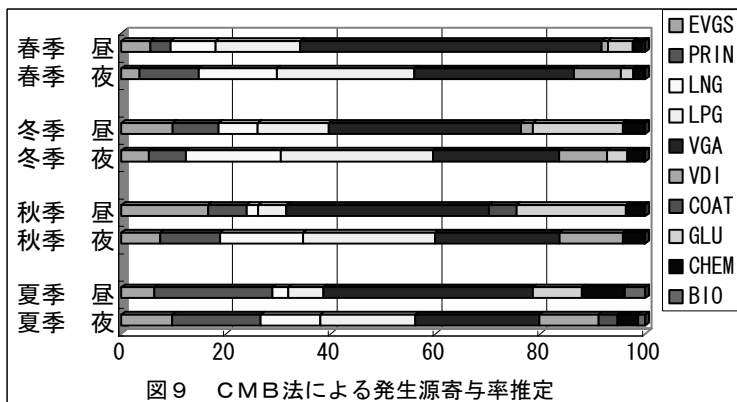


図9 CMB法による発生源寄与率推定

しているものと思われる。昼間はガソリン蒸気及びガソリン車排出ガスの割合が増加

し、接着剤の寄与も大きくなっていった。

7-3 調査時の大気状況

各調査時の大気状況（常時監視データ）のOx（ppb）、NOx（ppb）、NMHC（ppmC）及び紫外線量（KJ/m²/h）を図10に示す。なお、濃度等は全てキャニスター採取時間中の平均値を示す。夏から冬にかけてOx濃度が低く、NMHC濃度は図7と同様なパターンを示していた。春季は紫外線量が多くOx濃度が高くなっており、NMHCは光化学反応が活発になったのか夜間に比べ少なくなっていた。なお、春季の調査日の前日九州北部や山口県の広範囲で、Ox濃度がスモッグ注意報発令基準値（120ppb）近くまで上昇し、福岡県保健環境研究所で測定している硫酸塩濃度も高く、大陸からの移流の影響が考えられる。

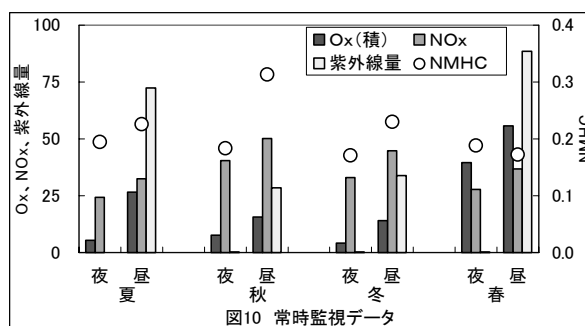


図10 常時監視データ

8 おわりに

Ox生成の原因物質の一つであるNMHCについて、平成20年から市内5ヶ所（一般環境大気：都市部、郊外、工場近傍の3ヶ所 自動車排出ガス：2ヶ所）で実態把握を目的に環境濃度を調査した結果、以下のことが判明した。

検出された物質の総和を比較すると、一般環境大気では工場近傍の若松が一番高く、次に都市部の北九州、郊外の企救丘の順であり、季節別では各観測局とも秋季が一番高く、次に冬、夏、春の順であった。自動車排出ガス測定局では西本町の方が濃度は高く、一般環境大気と比べても各季節とも一番高かった。CMB法を用い発生源別寄与を推定した結果、天然ガスやLPガス、印刷工程及び自動車排ガス主にガソリン車からの寄与が多かった。

現在、NMHC及びNOx濃度のピークが認められる“朝”と、Ox濃度のピークが認められる“昼”に環境濃度を測定し、その比較調査を実施中であり、Ox生成に寄与するNMHCの関係がより解明されると思われる。

<参考文献>

- 1) CMB8J.xls Ver. 0.96
- 2) 佐々木寛介氏ら：関西地域におけるVOC組成と発生源寄与の季節変動、大気環境学会誌、42(4)、pp219-233(2007)

国内の大気粉じんのアрилヒドロカーボン受容体(AhR)結合活性について

白石不二雄¹、中島大介¹、鎌田 亮¹、影山志保¹、滝上英孝¹、永洞真一郎²、佐久間隆³、
渡邊英治⁴、熊谷貴美代⁵、今津佳子⁶、吉田篤史⁷、岡山安幸⁸、茶屋典仁⁹、池盛文数¹⁰、
矢島博文¹¹、後藤純雄¹²、白石寛明¹、鈴木規之¹

¹国環研、²北海道環科研セ、³宮城保環セ、⁴山形環科研セ、⁵群馬衛環研、⁶静岡環衛科研、
⁷鳥取衛環研、⁸北九州市環科研、⁹鹿児島環保セ、¹⁰名古屋市環科研、¹¹東京理科大、¹²麻布大
環境ホルモン学会第12回研究発表会(平成21年12月東京)

アрилヒドロカーボン受容体(AhR)は別名、ダイオキシン受容体とも呼ばれており、大気汚染物質として注目されている多環芳香族炭化水素類(PAHs)とも強い親和性を持つことが知られている。我々は、国内各地から採取した大気粉じんのアセトンによる抽出試料について、AhR遺伝子導入酵母アッセイ法によりAhR結合活性の測定を試みたので報告する。大気粉じんは、日本国内11都道府県の採取地点から、2007年から2009年にかけて夏季(3回)及び冬季(2回)について、24時間ずつ4回を一期間として同時にハイボリウムエアサンプラーを用いて石英フィルターに捕集した。国内11採取地点における大気粉じんの1立方メートル(m³)あたりのAhR結合活性は、期間ごとの平均では福岡の2009年夏季の異常な高値(β -ナフトフラボン換算524 μ g/m³)を除いて11採取地点すべてで夏季より冬季に強い傾向が見られた。夏季のAhR結合活性を採取地点ごとに比較すると、群馬、茨城、東京、福岡で強い傾向が、北海道、宮城、山形、神奈川、静岡、鳥取、鹿児島で弱い傾向が見られた。一方、冬季期間のAhR結合活性は、北海道、群馬、茨城、神奈川で強い傾向が、宮城、山形、静岡、鳥取、福岡、鹿児島で低い傾向が見られた。特に北海道及び群馬の2008年冬季では他の採取地点に比べて2倍程度の活性を示した。また、一般に採取地点の4日間の活性はばらついており、採取地点の雨や風向きなど天候を考慮した解析の必要性が示唆された。

Agonistic activity on AhR in samples of total suspended particulate of domestic urban air sampling sites using yeast assay

Fujio Shiraishi¹, Daisuke Nakajima¹, Ryo Kamata¹, Shiho Kageyama¹, Hidetaka Takigami¹,
Shin-ichiro Nagahora², Takashi Sakuma³, Eiji Watanabe⁴, Kimiyo Kumagai⁵, Yoshiko Imazu⁶,
Atsushi Yoshida⁷, Yasuyuki Okayama⁸, Norihito Chaya⁹, Fumikazu Ikemori¹⁰, Hirofumi Yajima¹¹,
Sumio Goto¹², Hiroaki Shiraishi¹, Noriyuki Suzuki¹,

¹NIES, ²Hokkaido Pref., ³Miyagi Pref., ⁴Yamagata Pref., ⁵Gunma Pref., ⁶Shizuoka Pref., ⁷Tottori Pref.,
⁸Kitakyusyu City, ⁹Kagoshima Pref., ¹⁰Nagoya City, ¹¹TUS, ¹²Azabu Uni.

It is well known that aryl hydrocarbon receptor (AhR), also called the dioxin receptor, has a strong affinity with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which in turn are common air pollutants. The AhR agonistic activity of acetone extracts of samples of total suspended particulate collected at domestic urban air sampling sites in 11 prefectures was measured using the recombinant yeast assay incorporating AhR. The AhR agonistic activity (as μ g equivalent β -naphthoflavone) /m³ were all stronger in winter than in summer seasons in all prefectures except unusual strong activity of Fukuoka in a summer season on 2009. Further analysis of data is necessary to understand whether the weather, such as rain and wind direction of each sampling site, is influencing the data.

平成 21 年度化学物質分析法開発調査報告書（トリエチルアミン）

寺師朗子

平成 21 年度環境省受託事業報告書

環境省からの委託を受け、環境大気中のトリエチルアミンの分析法開発を行った。

トリエチルアミンは無色揮発性の液体で、悪臭物質トリメチルアミンと同様の腐敗魚臭を有する。主な用途は医薬品、染料中間体、ゴム薬品、農薬（除草剤）、界面活性剤、塗料等である。開発した分析方法は次のとおり。固相カートリッジ（Sep-Pak Plus C8）に大気試料を 0.7 L/min で 24 時間通気して、対象物質を捕集する。高純度窒素ガスを通して乾燥した後、メタノール-酢酸エチル（1：1）で大気捕集の逆方向から溶出（Backflush）し、最初の 2 mL を採る。得られた試験液に内標準物質（トリエチルアミン-d15）を添加して GC/MS-SIM（定量イオン m/z101、確認イオン m/z86、内標準 m/z116）で分析する。大気試料を用いて添加回収試験を行ったところ、平均回収率は 89.1% と良好で、オゾン高濃度時や高温多湿時の回収率低下も認められなかった。分析法の検出下限（MDL）は 8.0 ng/m³、定量下限（MQL）は 21 ng/m³ であった。また、本法を用いて環境大気試料（北九州市内の一般大気観測局（戸畑観測局）及び自動車排ガス測定局（西本町測定局））の分析を行ったところ、戸畑で nd（8 ng/m³未満）～27 ng/m³（24 回のうち 3 回検出）、西本町で nd～35 ng/m³（4 回のうち 1 回検出）のトリエチルアミンが検出された。

したがって、本法により大気中の TEA を定量下限 21 ng/m³ で定量することができ、環境大気中の濃度レベルを把握できると考えられる。ただし、定量値には一部の塩（TEA 塩酸塩等）が含まれる。

北九州市における光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質濃度

寺師朗子

国立環境研究所と地方環境研究所とのC型共同研究

「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」基本解析報告書

国立環境研究所と地方環境研究所との共同研究の一環として、市内の大気観測局 5 ヶ所を選定し、2007 年度までの常時監視データを用いて基本解析を行った。要旨は次のとおり。

O_x 濃度年平均値・月平均値・高濃度 O_x の発生状況の経年変化は、いずれも 1990 年あたりから 1990 年代半ばにかけて増加、1990 年代終わりから 2000 年代初めにかけていったん減少し、その後再び上昇傾向を示した。月別に見ても同様の傾向が見られた。

ポテンシャルオゾン（PO）でみた年平均値・月平均値の経年変化は、O_x 濃度と同様の傾向を示したが、PO では O_x よりも局間のばらつきが小さくなった。

SPM 濃度年平均値及び SPM 濃度 2%除外値の経年変化、高濃度 SPM の発生状況は、いずれも 1980 年から 1990 年代後半にかけて徐々に減少し、近年はほぼ横ばいで推移している。

NO_x 濃度年平均値の経年変化は、NO_x 年平均値は測定開始から 1980 年代にかけて減少し 1980 年代半ばに微減から横ばい状態を経て、1980 年代後半から 1990 年代前半にかけて上昇した後、再び緩やかな減少を見せている。

NMHC 濃度の測定は 2 ヶ所（北九州局及び江川局）のみで、1990 年代後半以降の濃度レベルはほぼ同じ。測定開始の古い北九州局では 1979 年以降、徐々に減少し 1990 年代後半からは微減もしくは横ばいとなっている。

O_x・PO 濃度の経月変動パターンは、4～5 月の春季に大きなピーク、9～10 月の秋季に小さなピーク、7、8 月と 11、12 月に濃度が最低になる「春+秋」の 2 山型となった。しかし、最近 5 年間（2003～2007 年度）の 4 月から 7 月の濃度の増加により春のピークがより大きくなり、秋のピークは相対的に小さくなってきている。

SPM 濃度・高濃度出現率の経月変動パターンは、1 月を底に 2 月から上昇し始め、4～6 月をピークにだだらかに減少している。しかし最近 5 年間（2003～2007 年度）では全体の濃度が低くなるとともに、季節による濃度差が比較的小さくなった。SPM 濃度 100 μg/m³ 以上の出現率も同様に変動の幅が小さくなってきている。

NO_x 濃度の経月変動パターンは、7、8 月に最も低い値をとり、11、12 月に最高値を示した。しかし最近 5 年間（2003～2007 年度）では全体的に濃度が低下し、特に 11、12 月の減少幅が大きいために初冬のピークが不明瞭となり、月間の濃度変化は非常に小さくなった。他の項目に比べ、局間（田園地区と都市部・工場地区）の濃度差が非常に大きい。