

〔報 文〕

石川県における有害大気汚染物質濃度の推移について

石川県保健環境センター環境科学部 橋 場 久 雄

キーワード：有害大気汚染物質，経年変化，相関

1 は じ め に

平成9年4月，大気汚染防止法の一部改正施行に伴い，ベンゼン等3物質について環境基準が定められ，有害大気汚染物質のモニタリングが地方公共団体の責務として義務付けられた。その後，平成13年にはジクロロメタンの環境基準が設定された。

環境基準が設定されていない物質については，環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値（指針値）が，平成15年，アクリロニトリル等4物質に設定された。また，平成18年11月には，クロロホルム等3物質に，中央環境審議会より，指針値（案）の答申が出されている。

本県では，平成9年10月よりベンゼン等6物質の測定を始め，平成10年4月からは，アクリロニトリル等9物質を追加し，計15物質の測定を開始した。その後，平成13年には，塩化ビニルモノマー等3物質を，平成15年には，水銀の測定を追加した。現在は，有害大気汚染物質の中で，健康リスクが高いとして環境省が提示している優先取組物質22物質のうち，計19物質の測定を行っている。

前報¹⁾において，平成12年度～14年度の3ヶ年における調査結果を報告したが，今回は，平成10年度～17年度までの8年間における有害大気汚染物質濃度の推移を解析するとともに，それらの発生源についての考察を行ったので報告する。

2 材 料 と 方 法

調査地点は，環境大気測定局の七尾測定局及び小松測定局，自動車排ガス測定局の野々市測定局の3地点である。調査地点の概要を図1，表1に示した。また，測定

を実施している19物質の分類を表2に示した。

調査は，毎月1回，年12回（一部項目は年6回）測定を行っている。調査地点，測定方法の内容については，前報¹⁾と同様である。また，前報以降，新たに測定を開始した水銀の測定は，試料採取については，珪藻土粒子の表面に金を焼き付けした捕集剤を充填した捕集管（日本インスツルメンツ社製）を用いて，毎分150mlで吸引

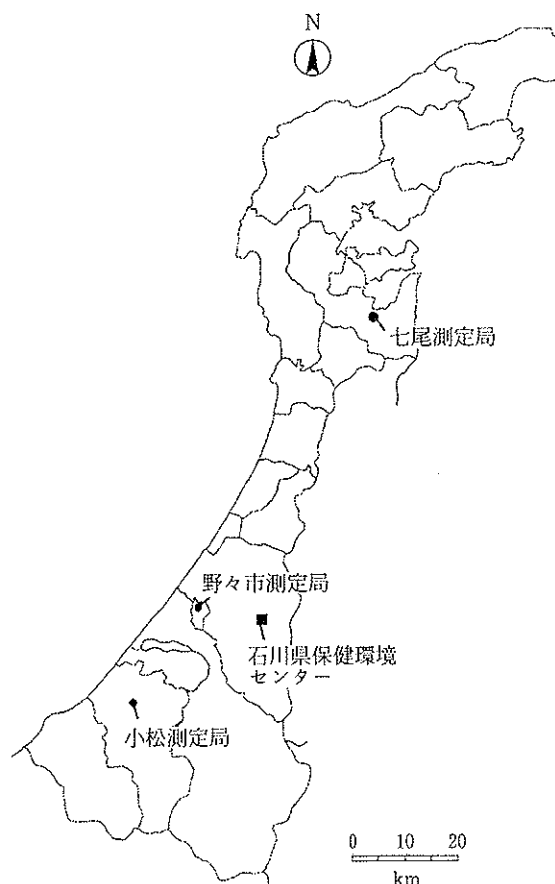


図1 調査地点

Long-term Trend of the Concentrations of Hazardous Air Pollutants in Ishikawa Prefecture.
by HASHIBA Hisao (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of
Public Health and Environmental Science)

Key words : Hazardous Air Pollutant, Long-term Trend, Correlation

表 1 調 査 地 点

調 査 地 点	所 在 地	用途地域	区 分
七尾測定局	七尾市小島町ニ33番1	住居地域	一般環境
小松測定局	小松市園町ホ82	準工業地域	一般環境
野々市測定局(平成17年5月以前)	石川郡野々市町横宮30-1	商業地域	沿 道
(平成17年6月以降)	石川郡野々市町御経塚5丁目84	住居地域	沿 道

表 2 調 査 19 物 質 の 分 類

物 質 名	有機/無機	揮発性	移動発生源	非意図的 発 生 源	環 境 基 準 指 針 値 指針値(案)
アクリロニトリル	有機	○	○	×	指 針 値 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$
アセトアルデヒド	有機	○	○	○	—
塩化ビニルモノマー	有機	○	×	×	指 針 値 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$
クロロホルム	有機	○	×	○	指針値(案) $18\mu\text{g}/\text{m}^3$
酸化エチレン	有機	○	○	○	—
1, 2-ジクロロエタン	有機	○	×	×	指針値(案) $1.6\mu\text{g}/\text{m}^3$
ジクロロメタン	有機	○	×	×	環 境 基 準 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$
テトラクロロエチレン	有機	○	×	×	環 境 基 準 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$
トリクロロエチレン	有機	○	×	×	環 境 基 準 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$
1, 3-ブタジエン	有機	○	○	×	指針値(案) $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$
ベンゼン	有機	○	○	○	環 境 基 準 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$
ベンゾ[a]ピレン(B[a]P)	有機	×	○	○	—
ホルムアルデヒド	有機	○	○	○	—
水銀及びその化合物	無機	×	×	×	指 針 値 $40\text{ng}/\text{m}^3$
ニッケル化合物(Ni)	無機	×	×	×	指 針 値 $25\text{ng}/\text{m}^3$
ヒ素及びその化合物(As)	無機	×	×	×	—
ベリリウム及びその化合物(Be)	無機	×	×	×	—
マンガン及びその化合物(Mn)	無機	×	×	×	—
クロム及びその化合物(Cr)	無機	×	×	×	—

注) 揮 発 性=○:有り, ×:無し

移 動 発 生 源=○:移動発生源からの排出量が無視できない物質

×:移動発生源からの排出量がほとんど無い物質

非意図的発生源=○:非意図的発生源からの排出量が無視できない物質

×:非意図的発生源からの排出量がほとんど無い物質

して捕集し、分析は、加熱気化冷原子吸光装置を用いて行った。これらの測定方法は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾～⁴⁾に、準拠して行った。

3 調査結果と考察

3・1 19物質の経年変化について

調査は平成9年10月から開始し、現在も継続している。しかし、調査開始当初の半年間については、季節的な偏りがあり、年間の平均的な状況を反映してはいないものと考えられるので、平成10年4月以降のデータを解析対象とした。

19物質の年平均値の変化を図2に示した。全国平均値⁵⁾は、地方公共団体等で調査を実施したすべての地点のデータに基づく数値を用いた。ただし、ベンゼンにつ

いては、一般環境と沿道に区分された数値を用いた。

濃度の経年変化を見ると、19物質中14物質で減少傾向または横這いの状況であった。しかしながら、クロロホルム、ジクロロメタン(小松)、トリクロロエチレン(小松)、1,3-ブタジエン(野々市)、マンガン(七尾)については、微増であった。

環境基準との比較では、ベンゼンは、調査開始当初の平成10年度に、自動車排ガス測定局である野々市で、環境基準 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過していた。しかし、その後は、環境基準に近い値ではあるが、基準は下回っている。

ベンゼンの大気中への発生源については、自動車排ガス、ガソリンスタンド等の自動車関連の排出源が、全体の約3/4を占めていた⁶⁾。自動車排出ガス低減対策のうち、有害大気汚染物質に関連しては、当時の環境庁によ

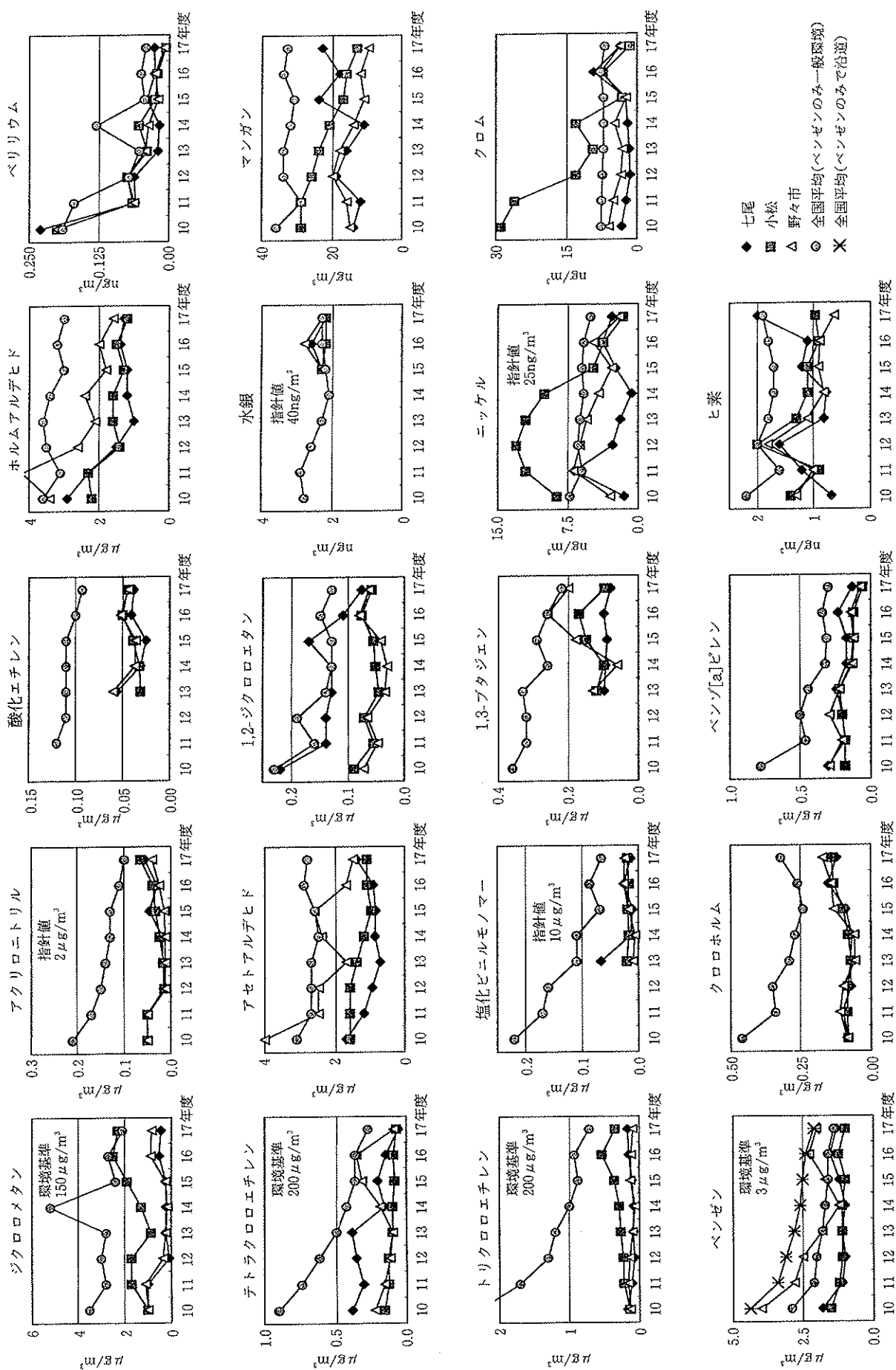


図 2 調査 19 物質 (年平均値) の経年変化

表 3 調査地点間の相関係数

x	y	ニッケル	ヒ素	ベンゾ[a] ピレン	ベリリウム	マンガン	クロム
小松	野々市	**0.419	**0.940	**0.603	**0.912	**0.716	0.087
七尾	野々市	0.192	0.253	**0.325	**0.290	0.163	**0.390
七尾	小松	0.053	**0.290	0.197	**0.303	0.067	-0.038

注) **: 有意水準 1% 以下の危険率で、有意な相関を示したもの

り、①二輪車の排出ガス規制の導入（平成10年～11年）②ガソリン・LPG車の炭化水素等排ガス規制の強化（平成10年、12年～14年）③ガソリン中のベンゼン含有量について、平成11年度末を目途に5体積%から1体積%に低減することとされた。これらの措置により、自動車及びガソリンスタンド等から大気中に排出されるベンゼンの量が約6割削減されるものと、推計された⁶⁾。また、その後も、排ガス中の炭化水素排出量の規制は、順次強化されている。本県の3測定局について、平成10年度と17年度の結果とを比較すると、3割～5割程度減少しており、上記の効果によるものと思われる。

ベンゼン以外で環境基準が定められている3物質（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン）については、3測定地点とも、いずれの年度も、それぞれの環境基準値を大きく下回った。トリクロロエチレン、ジクロロメタンは、七尾と野々市が、ほぼ同一の濃度レベルにあり、これらの2地点に比べて、小松は、やや高い濃度レベルであった。これらの3物質は、移動発生源からの排出はほとんど無いものの、群小発生源からの排出が考えられる物質であり、小松においては、近傍の発生源の影響を受けているものと示唆された。また、全国平均値と比較すると、七尾のテトラクロロエチレン、小松のジクロロメタンでは、全国平均値前後の測定値も見られたが、それ以外は、全国平均値を下回る結果であった。

指針値が設定されている4物質（アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀及びその化合物、ニッケル化合物）については、その値を大きく下回っていた。また、全国平均値と比較すると、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマーは下回り、水銀は、全国平均値前後の結果であった。一方、ニッケルについては、平成10年度～14年度の小松において、全国平均値を上回っていた。しかしながら、平成15年度以降は、全国平均値を下回っており、以前、近傍の発生源の影響を受けていたものが、発生源の状況変化により改善されたものではないかと考えられた。

環境基準または指針値が設定されていない残りの11物質については、全国平均値との比較を行ったところ、ほ

とんどの物質において、全国平均値を下回っていた。小松のクロムについては、平成10年度～14年度に全国平均値を上回っていたものの、平成15年度以降は、平均値を下回り、ニッケルと類似の挙動が見られた。小松では、上記以外の重金属類で、マンガンの濃度減少が顕著であった。

また、平成10年度のベリリウムが、すべての地点で全国平均値を上回る結果となった。これは、測定結果が検出下限値未満の場合には、環境省環境管理局長通知¹⁾に基づき検出下限値の2分の1の値として、平均値を算出することとなっており、この年度は、測定法の関係で検出下限値が高かったためである。

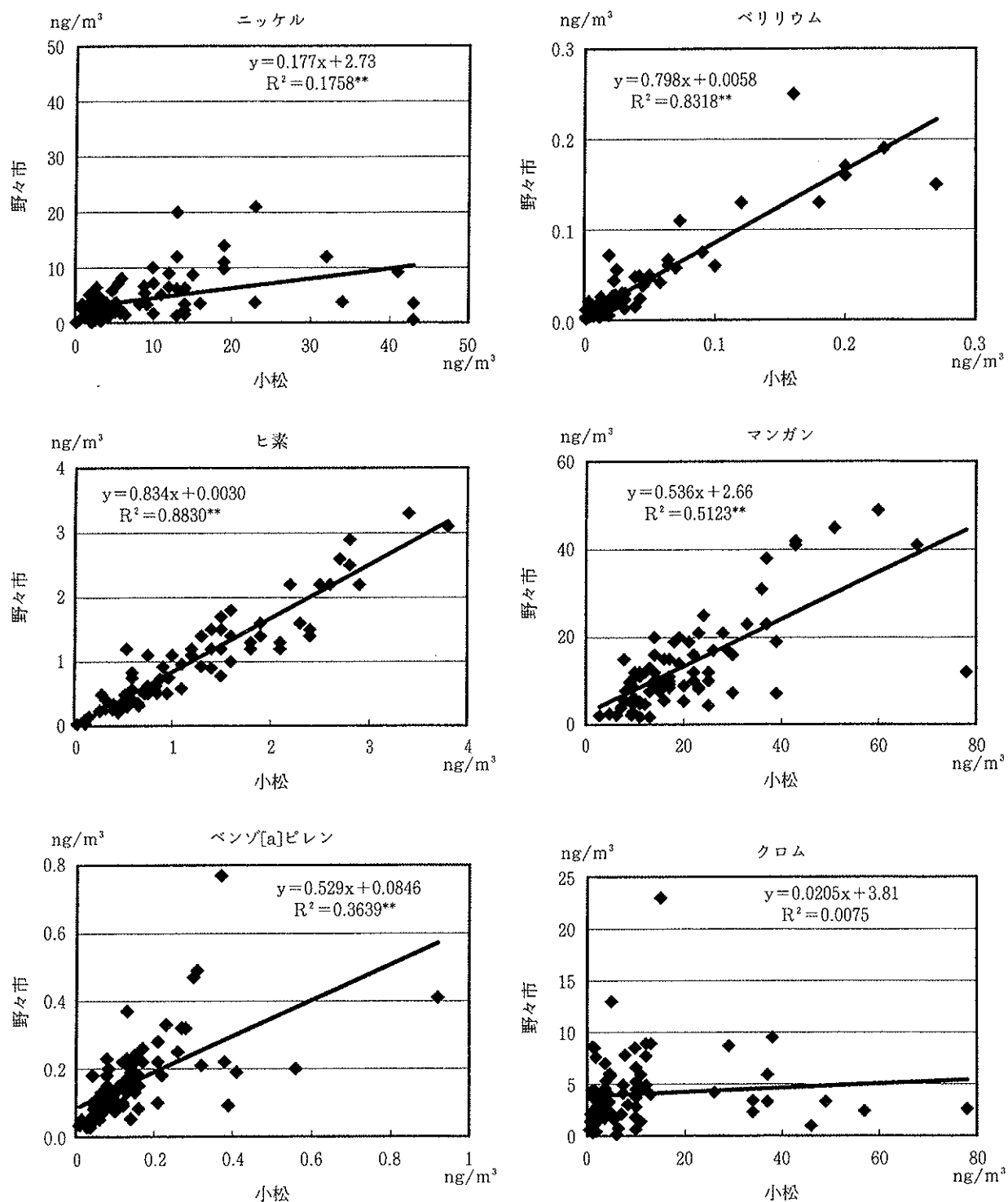
3・2 重金属類等の発生源について

ハイボリュームエアサンプラー（HV）による採取を実施している6物質（ニッケル化合物、ヒ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、ベンゾ[a]ピレン、マンガン及びその化合物、クロム及びその化合物）について、3地点の各月毎のデータ（平成11年8月～18年3月）の相関をとり、表3に示した。

その結果、小松と野々市では、ニッケル、ヒ素、ベリリウム、ベンゾ[a]ピレン、マンガンを、有意水準1%以下の危険率で、有意な相関を示し、特に、ヒ素とベリリウムでは、相関係数が0.9以上と高い相関がみられた。

図3に、小松と野々市の相関を示した。小松と野々市の検体採取では、平成11年8月以降現在まで、採取開始時刻に約1時間の差があるものの、同一日に実施している。このことから、ヒ素、ベリリウムの相関が高いことは、降雨や黄砂等の気象の影響を受けているものであり、近傍の発生源の影響は、ほとんど受けていないことが示唆された。

小松のニッケル及びクロムについては、3・1において、近傍の発生源の影響を受けているのではないかと考えた。このうち、相関係数が0.087と非常に低いクロムについては、特に、平成10年度～14年度の小松の濃度が高いことから、近傍の発生源の影響を受けているものと考えられた。また、ニッケルについては、相関係数が0.42と低く、かつ小松、野々市ともに高濃度の出現が見られることから、小松、野々市の各々において、近傍の発生源の



注) **は有意水準1%以下の危険率で、有意な相関を示したもの

図 3 小松と野々市における6物質の散布図

影響を受けているのではないかと考えられた。

一方、七尾と小松、七尾と野々市の間では、これらの6物質について、有意な相関を示した物質も見られたが、検体採取日が異なることもあり、相関係数は低い結果であった。

3・3 黄砂日と非黄砂日の比較検討

広域的な発生源と局所的な発生源との影響について考察するため、一例として黄砂日と非黄砂日についての比較検討を行った。

検体採取は、2日間をかけ連続する24時間で実施して

いる。このうち、金沢地方気象台において、初日または2日目のいずれかに黄砂が観測された場合を黄砂日とし、採取を行った2日間のいずれも黄砂が観測されなかった場合を非黄砂日として区分を行った。平成10年4月～18年3月までで、黄砂日に該当した月は、七尾では、平成12年3月、16年3月・4月、17年4月の計4回であり、小松と野々市では、平成11年3月、13年3月、14年11月の計3回であった。

測定物質のうち、HVによる採取を実施している6物質について、黄砂日と非黄砂日のデータの比較を行った。比較に際しては、黄砂日と非黄砂日の各データを、調査地点毎の測定値(平成10年4月～18年3月)の平均値で除して、規格化を行った。

その結果は、表4のとおりである。3調査地点のデータの平均値について、非黄砂日に対する黄砂日の倍率を比べてみると、ニッケルは2.9倍、ヒ素、マンガン、クロムは3.1倍、ベリリウムは3.7倍と、いずれの重金属類についても、3倍程度の濃度の増加が見られた。一方、ベンゾ[a]ピレンでは、1.3倍と明確な差は見られず、非黄砂日と黄砂日で、ほぼ同様の値であった。

春先に中国大陸から飛来する黄砂は、方解石(CaCO_3)に由来するカルシウム含有量の高いことが知られているが、カルシウム以外で、黄砂エアロゾル中に多い水溶性成分としては、カリウム、マンガン等が挙げられる⁸⁾。また、ニッケル、クロムについては、黄砂発生源の土壌鉱物中に多く含まれるアルミニウムとの相関から、黄砂発生源の土壌鉱物中に、含まれていることが知られている⁹⁾。今回のニッケル、マンガン、クロムの結果は、これらの知見を裏付けるものであった。

4 ま と め

有害大気汚染物質のモニタリング結果について、平成10年度から17年度までの8年間の推移を解析し、次の知見を得た。

(1) 19物質の経年変化について

測定した19物質の年平均値の経年変化を見ると、19物質中14物質で減少傾向または横這いの状況であった。し

表 4 黄砂日と非黄砂日との比較

		七尾	小松	野々市	平均値	黄砂日/非黄砂日
ニ ッ ケ ル	黄 砂 日	2.4	2.7	3.1	2.7	2.9
	非黄砂日	0.9	0.9	0.9	0.9	
ヒ 素	黄 砂 日	4.1	2.2	2.3	2.9	3.1
	非黄砂日	0.9	1.0	1.0	0.9	
ベンゾ[a]ピレン	黄 砂 日	1.1	1.3	1.6	1.3	1.3
	非黄砂日	1.0	1.0	1.0	1.0	
ベリリウム	黄 砂 日	3.3	3.4	3.4	3.4	3.7
	非黄砂日	0.9	0.9	0.9	0.9	
マ ン ガ ン	黄 砂 日	3.3	2.4	2.9	2.9	3.1
	非黄砂日	0.9	1.0	0.9	0.9	
ク ロ ム	黄 砂 日	2.8	2.3	3.7	2.9	3.1
	非黄砂日	0.9	1.0	0.9	0.9	

注) 数値は、各測定局の平均値により規格化された値である。

かし、クロロホルム等については、微増であった。

環境基準設定の物質については、ベンゼンの濃度低減は、自動車排出ガス低減対策の効果によるものと思われた。それ以外の3物質は、環境基準を大きく下回っていた。

指針値設定の物質については、小松のニッケルで、近傍の発生源の影響を受けていたものが、発生源の状況変化により改善されたものではないかと考えられた。

残りの11物質については、ほとんどの物質において、全国平均値を下回っていた。また、小松では、重金属のクロム、マンガンの濃度減少が顕著であった。

(2) 重金属類等の発生源について

小松と野々市では、ヒ素、ベリリウムについて、近傍の発生源ではなく、気象要因の影響を受けているものと示唆された。一方、小松のニッケル及びクロム、野々市のニッケルについては、近傍の発生源の影響を受けているものと考えられた。

(3) 黄砂日と非黄砂日の違いについて

ニッケル、ヒ素、ベリリウム、マンガン、クロムのいずれの重金属類についても、非黄砂日に比べて黄砂日では、3倍程度の濃度の増加が見られ、黄砂の影響を受けているものと考えられた。一方、ベンゾ[a]ピレンでは、明確な差は見られなかった。

検体採取及び測定に携わられた、平成10年度～15年度の化学物質・大気科学部大気質担当の諸氏及び平成16年度、17年度の環境科学部大気環境グループの諸氏に記して謝意を表する。

文 献

- 1) 中村能則, 横江 斉: 石川保環研報, **40**, 117—120 (2003)
- 2) 環境庁大気保全局: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成9年2月)
- 3) 環境庁大気保全局: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成9年8月)
- 4) 環境庁大気保全局: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成11年3月)
- 5) 環境省環境管理局: 地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について (平成18年10月)
- 6) 佐々木祐介: 資源環境対策, **34**, 1122—1128 (1998)
- 7) 環境省環境管理局長通知「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の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」(平成13年5月21日 環管大第177号, 環管自第75号) (2001)
- 8) 大気水圏の科学—黄砂, 初版 (名古屋大学水圏科学研究所編), p124—156, (株)古今書店, 東京 (1991)