

577.5  
TA

博士論文

空間スケール別に見た大気汚染物質の  
分布と挙動に関する研究

*Distribution and behavior of air pollutants  
at different spatial scales*

国立大学法人 横浜国立大学大学院  
環境情報学府

田子 博

*Hiroshi TAGO*

2009年9月

横浜国立大学附属図書館



12251538

## 要旨

本論文は群馬県をフィールドとし、大気汚染の空間的広がりをミクروسケール、ローカールスケールおよびメソスケールの3つの場合に分け、それぞれの空間スケールで特徴的な大気汚染物質を対象に、主として長期間にわたるモニタリング調査を行った結果をとりまとめたものである。得られた測定値を解析し、そこから将来にわたって住民の健康を守る効果的かつ効率的な大気汚染監視、施策について考察した。

まず、発生源のごく近傍（ミクروسケール）での大気汚染現象として、有害大気汚染物質に着目した。その中でも群馬県内で大気への排出量が多い揮発性有機化合物(VOCs)を対象に、発生源近傍でのVOCs濃度分布を知り、住民の健康リスクを評価した。平均的な濃度分布を知るために、より実情を反映していると考えられる一週間平均化採取法を、現在多くの自治体で実施されているキャニスター捕集法で確立した。これにより、より少ない分析回数で実情に近い年平均値を求めることが可能となった。実際のフィールドにおいて、現在行われている24時間採取法(12回/年)と一週間採取法(4回/年)の比較を行った結果、24時間法では一週間採取法より年平均値が1~1.5倍高くなることがわかった。これは、年1~2回観測される高濃度サンプルの影響であり、24時間採取法での年平均値を算術平均ではなく、幾何平均値で算出すれば、一週間採取法による年平均値と概ね一致した。この一週間採取法を用い、群馬県内で大気への排出量が多い5種のVOCsについて、それらの高排出事業所周辺における濃度観測を行った。同時に、これらの事業所にシミュレーションモデルを適用し、実測値との違いについて考察した。実測値との差異は、主として事業所からの排出量の把握が不十分であることが原因であることがわかり、自治体としては排出量の正確な把握が重要であることを指摘した。排出源からの排出量が正確に把握されていれば、シミュレーション結果を組み合わせることによって、リスク評価を行うために必ずしも多地点での実測定が必要ではなく、効率的な監視が行えることが判明した。実測値およびシミュレーション結果から判断して、VOCs高排出事業所周辺における住民の健康リスクは、現状の排出量ではほとんど問題とならないことがわかった。

次に、9種のVOCsとホルムアルデヒドに着目して、群馬県内(ローカールスケール)での分布と挙動を明らかにした。対象となる10物質のうち、7種のVOCsは固定発生源から排出、2種のVOCsとホルムアルデヒドは自動車から排出される。9種のVOCsが発生源からの排出がほとんどであるのに対し、ホルムアルデヒドはそれに加えて、大気中で二次的に生成される。群馬県内5ヶ所において、VOCsの長期間観測を行い、その分布について発生源との関係とともに明らかにした。その結果、県内に明確な発生源が存在しない物質については、濃度の経時的ならびに地域的な変動は極めて小さく、外部からの移流もほとんど無視できると考えられた。一方、バックグラウンド濃度に比べて発生源からの排出量が多い物質については、その発生源の影響がはっきり現れた。しかしながら、現状の排出量では、固定発生源が原因となるVOCsによる著しい汚染は認められなかった。自動車から発生するVOCsにおいては、交通量の多い道路沿道での汚染が激しく、特にベンゼンによる汚染が問題であった。大気中のベンゼン濃度は下降傾向にあるものの、なお市街地の主要道路沿道では発がんリスク管理レベル $10^{-5}$ を超過する可能性が示唆された。群馬県内でのこれら9種のVOCs濃度分布は概ねその地域の人間活動を反映していることが

明らかとなった。ホルムアルデヒドの大気中濃度を都市部の道路沿道と、周辺に発生源が全くない農村部で比較した。およそ5年間の測定結果から、大気が安定し、光化学反応が起こりにくい冬季においては、都市部の濃度が農村部より有意に高かったが、光化学反応が盛んに起こる夏季では、都市部同様農村部でも高濃度のホルムアルデヒドが観測された。夏季においては、都市部および農村部ともに80%程度のホルムアルデヒドが二次生成によるものであった。このように、二次的に生成する物質では直接の発生源がなくとも、高濃度汚染に曝されている場合があることがわかり、必ずしも地域の人間活動を反映しているわけではないことが示された。これは、VOCsの濃度分布とは対照的であった。

最後に、群馬県の山岳部に発生する霧ならびに平野部と山岳部でのガス、粒子状物質を観測することによって、群馬県外（メソスケール）からの汚染物質の移流について考察した。赤城山と榛名山の2地点において霧水を5年間観測し、その化学的成分の差異ならびに山岳部への空気の流入について検討した。赤城山と榛名山ではいずれもpH4以下の強い酸性霧が発生しており、これは過剰な硝酸ガスが霧に取り込まれることで起こっていた。平均的な霧水成分に両地点の差は認められなかったが、同時期に発生した霧水成分の経時変化をみると、必ずしも両地点での挙動は一致せず、別の気塊の流入が示唆された。高度に汚染された霧水の観測時における、空気の流入経路を後方流跡線解析することによって求めたところ、赤城山は関東南部からの空気の流入が多かったが、榛名山では関東南部の他に中京・近畿圏からの影響も受けることが示唆された。さらに、三宅島の火山噴火イベントをとらえ、火山ガス特有の成分組成が赤城山の霧水に含まれていたことを見いだした。霧水中の主要無機イオンを比較的高い時間分解能でモニタリングし、その濃度変化を求めた。また、拡散シミュレーションを火山ガスに適用し、その結果と濃度変化の実測結果から、群馬県の南方から、赤城山への物質の移流が明らかとなり、首都圏からの大気汚染物質移流の間接的証拠を示すことができた。群馬県の平野部および山岳部においてガス・粒子状物質を観測し、群馬県での浮遊粒子状物質(SPM)環境基準超過の原因ならびに南関東地域の大気汚染が群馬県に与える影響の定量的な評価を試みた。群馬県のSPM濃度変化を調べたところ、これまで関東地方で言われている初冬季ではなく、春～夏にかけて高濃度事象が頻発していることがわかった。その主要因は普遍的に存在する硫酸アンモニウム粒子に、春～夏季において硝酸アンモニウム粒子の濃度上昇が加わった結果であった。南関東地域からの大気の移流の指標として、バナジウムが有用であることを示し、これと地域汚染の指標として二酸化硫黄濃度を説明変量、全硝酸ならびに硫酸アンモニウムを目的変量として重回帰分析を行うことにより、移流の寄与を試算した。その結果、群馬県内の全硝酸のおよそ3割、硫酸粒子のおよそ7割が南関東地域からの移流によってもたらされることが示された。

以上の結果から、群馬県内の大気汚染は県内の固定発生源が原因となるものは極めて少なく、直接排出される物質で問題となるのは、市街地の道路沿道におけるベンゼンだけであった。固定発生源については、そこからの排出量を的確に把握することが重要かつ、効率的な監視につながり、ベンゼンについては、交通量の多い道路沿道を中心とした調査を行えば良いことがわかった。一方、二次生成物質による汚染は深刻であり、これは県内での発生だけでなく、南関東地域からの影響も無視できなく、関東の自治体が協力して大気汚染対策に臨むべきである。

## Abstract

There are three spatial scales in the study of air pollution, micro-scale, local-scale and meso-scale. This thesis describes the long term monitoring of characteristic air pollutants in Gunma Prefecture within these scales and effective monitoring methods and policies to protect human health in the future by analyzing the monitoring data.

As a first approach, hazardous air pollutants were examined within a few kilometers of an emission source (micro-scale). Volatile organic compounds (VOCs) are dominant among the hazardous air pollutants released to the atmosphere in Gunma. The concentration and distribution of VOCs in the vicinity of the emission source was obtained and the health risk to inhabitants was evaluated. We established one-week duration integrated sampling (4 times/year) of VOCs by a canister method, used by many local governments to obtain mean concentration distribution. This method enables a more accurate yearly mean value of VOCs, with less sampling.

The yearly mean value obtained by a conventional 24-hour method (12 times / year) was 1 to 1.5 times higher than that obtained by the 1 week method (4 times / year) at an actual sampling site. This was the result of a few extremely high concentration samples being included in the 24-hour method samples and the influence of these rare high concentration samples is eliminated by using the geometric mean. Thus the geometric yearly mean value almost agreed with the yearly mean value by the 1 week method. Five VOCs with high rates of discharge around Gunma were measured by the 1 week method near the factories. A simulation model was simultaneously applied to these factories, and the difference between measured values and simulation results are discussed. These differences were mainly due to excessive emissions from these factories, indicating that it is important for local government to check exact emission amounts. If discharge were precisely known, measurement at many stations would not be necessary, and effective surveys combined with accurate simulations could assess health risk. Actual monitoring data and simulation results indicated that the health risk near high VOCs discharges were not significant at present emissions.

Secondly, 9 VOCs and formaldehyde distribution and behavior in ambient air in Gunma (local-scale) were studied. Among these ten compounds, 7 VOCs are emitted from a fixed emission source and 2 VOCs are emitted from automobiles, and formaldehyde is secondarily formed in the atmosphere from vehicle emissions. Five stations with long term measurement of VOCs revealed that the temporal and spatial variations of pollutants originating outside of Gunma were extremely small, and therefore advection from other sources could be ignored. Compounds with very low background concentrations do affect ambient air quality around emission sources of the same compound(s), even when discharge is low. However, with present discharge amounts, pollution by the VOCs emitted from fixed emission sources was not significant. Pollution by VOCs emitted from automobiles, in particular by benzene, was intense along a roadside with great traffic density. Although the benzene concentration in ambient air has been decreasing, an excess lifetime cancer risk can exceed 10<sup>-5</sup> along some major urban roadways. The concentrations of the 9 VOCs studied in Gunma reflect the local human activities.

Formaldehyde concentrations in ambient air were measured at urban and rural sites in Gunma.

At both sites, mean concentrations of formaldehyde were significantly higher from April to September (summer) than from October to March (winter). Formaldehyde concentrations in the rural site were essentially equal with the urban site in summer, but were significantly lower in winter. The calculated fraction of formaldehyde formed photochemically, based on concentrations of benzene, was as high as 80 % in both sites in summer. The results suggest that formaldehyde concentrations were high even in rural air, reflecting photochemical reactions rather than automobile exhaust. This contrasted with the concentration distribution of VOCs.

Finally, an advection of an air pollutant from outside of Gunma (meso-scale) was discussed by observing fog, gas and particulate matter at adjacent mountainous and plain areas. We made serial observations on acid fog at Mt. Akagi and Mt. Haruna for 5 years. The long-term observations indicate that there was no significant difference in the chemical components in fogwater at both sites, except for ammonium ion. However, there were some cases where the chemical components of fogwater at each site differed remarkably, even in concurrent fog events. Nitrate and sulfate ions contributed to acidification of fogwater at Mts. Akagi and Haruna and 95% of sulfate ion in the fogwater originated from air pollution. Ammonia gas in the air was the main neutralizer of acidity in fogwater. When absorption of excessive nitric acid gas over ammonia gas in the air occurred, the pH of fogwater was lowered. The backward trajectory analysis indicated that the fogwater at Mt. Akagi was mainly affected by an air mass from the Kanto Plain, including Tokyo, while the fogwater at Mt. Haruna was influenced by an air mass from large, western cities, such as Nagoya and Osaka, as well as Tokyo. We also investigated influences of Miyake-jima volcanic emissions on fogwater at the top of Mt. Akagi. Some fogwater was greatly affected by sulfur dioxide and hydrogen chloride, originating from volcanic gas. When this specific fogwater was observed at Mt. Akagi, we estimate that a large amount of sulfur dioxide is transported to Gunma. This transport is recognized in other research, for example, by sulfur dioxide monitoring at the earth's surface and real-time simulation of long-range atmospheric dispersion of volcanic gases. These results indicate indirect evidence of an air pollutant advection from the South Kanto area.

Gas and particulate matter were observed to result in a case of environmental standard excess for suspended particulate matter (SPM) in Gunma, and the influence of air pollutants from South Kanto are likely the cause. It has been pointed out that in the Kanto region the high SPM concentration occurred in early winter. However, the SPM concentration variation in Gunma revealed that a high concentration frequently occurred not in early winter but from spring to summer. This was mainly attributed to an increase in ammonium nitrate concentration particles added to ammonium sulfate particles, which are consistently present from spring to summer. We showed that the concentration of vanadium was a useful indicator of an advection from the South Kanto area, and we attempted to calculate the contribution of this advection to total nitric acid and ammonium sulfate concentration by multiple regression analysis, using the vanadium concentration and the sulphur dioxide concentration (an indicator of local pollution) as explanatory variables. The multiple regression analysis indicated that at least 30% and 70% of total nitric acid and sulfate aerosol in Gunma resulted from advection from the South Kanto area.

# 目次

要旨	i
Abstract	iii

## 第1章 序論

1. 研究の背景	1
1.1. 日本における大気汚染問題の変遷	1
1.2. 空間スケールと大気汚染物質	2
2. 研究の目的と範囲	4
2.1. ミクロスケール	4
2.2. ローカルスケール	4
2.3. メソスケール	5
3. 群馬県の概要	5
3.1. 立地および自然環境	5
3.2. 産業および道路交通	6

## 第一部 ミクロスケールの大気汚染

### 第2章 キャニスター捕集法による揮発性有機化合物の長期間採取

第1節 キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の 一週間平均化採取法の検討	11
1. はじめに	11
2. 実験方法	12
2.1. サンプルング地点の概要	12
2.2. キャニスター採取法による分析	12
3. 結果および考察	14
3.1. 測定再現性の検討	14
3.2. 一週間連続平均化採取の評価	16
第2節 揮発性有機化合物モニタリングにおける試料採取期間と 年平均値の関係	20
1. はじめに	20
2. 方法	20
3. 結果および考察	20
3.1. 各物質の検出状況	20
3.2. 両採取法による年平均値の違い	21
3.3. 年平均値の計算方法による違い	23
4. まとめ	25

### 第3章 長期間採取法による揮発性有機化合物の発生源周辺調査

1.	はじめに	27
2.	方法	27
2.1.	測定対象物質	27
2.2.	調査地点の概要	28
2.3.	周辺環境影響予測モデル	29
3.	結果および考察	30
3.1.	濃度の年平均値	30
3.2.	移動発生源による影響	32
3.3.	実測値と予測値の比較	34
3.4.	発生源周辺におけるリスク評価	37
4.	結論	39

## 第二部 ローカルスケールの大気汚染

### 第4章 一次排出を主とする大気汚染物質濃度分布

#### ～群馬県内における VOCs 濃度分布～

1.	はじめに	43
2.	調査方法	43
2.1.	調査地点および期間	43
2.2.	測定方法	44
3.	調査結果	45
3.1.	測定結果の概要	45
3.2.	物質ごとの挙動	46
4.	考察	50
4.1.	固定発生源	50
4.2.	移動発生源	53
4.3.	地域間の濃度差	54
4.4.	移動発生源による健康リスク	55
5.	まとめ	57

### 第5章 一次排出と二次生成がある大気汚染物質濃度分布

#### ～群馬県内におけるホルムアルデヒド濃度分布～

1.	はじめに	59
2.	調査方法	60
2.1.	調査地点	60
2.2.	試料採取および分析	60
3.	結果および考察	61
3.1.	ホルムアルデヒドの定量下限値	61

3.2.	濃度推移の長期傾向と両地点の平均濃度	62
3.3.	大気中ホルムアルデヒドとオキシダント濃度の関係	65
3.4.	ホルムアルデヒドの光化学反応による生成	66
3.5.	ホルムアルデヒドによる健康リスク	67
4.	結論	68

### 第三部 メソスケールの大気汚染

#### 第6章 群馬県山岳部における酸性霧の観測

第1節	赤城山と榛名山における酸性霧の長期間調査	71
1.	はじめに	71
2.	実験方法	71
2.1.	採取地点の概要	71
2.2.	試料採取と分析方法	72
2.3.	データ解析	72
3.	結果および考察	73
3.1.	赤城山および榛名山における霧の発生状況	73
3.2.	霧水の化学組成	73
3.3.	個別の霧に着目した両地点における霧水の比較	79
4.	まとめ	81
第2節	三宅島噴火が赤城山の霧水に与えた影響	83
1.	はじめに	83
2.	調査方法	83
3.	結果と考察	83
3.1.	霧水成分の変化	83
3.2.	火山ガスの影響を受けた霧水の事例	87
4.	まとめ	91

#### 第7章 群馬県での高濃度浮遊粒子状物質現象の解明

1.	はじめに	93
2.	調査方法	93
2.1.	調査地点および期間	93
2.2.	ガス状物質の採取と分析	94
2.3.	粒子状物質の採取と分析	94
3.	結果	95
3.1.	気象概要	95
3.2.	サンプリングアーティファクトの影響	96
3.3.	ガス状物質	96
3.4.	粒子状物質	99



4. 考察	103
4.1. 前橋と赤城山への大気の流れ	103
4.2. 前橋における移流の寄与の試算	105
5. まとめ	107
<b>第8章 総括</b>	109
<b>引用文献</b>	112
<b>文献リスト</b>	123
<b>謝辞</b>	125

# 第1章 序論

## 1. 研究の背景

### 1.1. 日本における大気汚染問題の変遷

#### 1.1.1. 高度経済成長期～安定成長期前半

我が国における大気汚染の歴史は古いが、その規模および被害の状況において重大な問題となったのは戦後、高度経済成長期においてであろう。高度経済成長の初期から川崎市、四日市市、尼崎市のような大規模な工業地帯を抱える地域において、主として硫黄酸化物や煤塵による大気汚染が深刻化し、住民の健康被害も認められた。特に四日市市では「四日市ぜんそく」として1960年代前半から問題が顕在化し、硫黄酸化物による健康被害が明らかとなった（吉田、1989）。このような状況から、1968年に大気汚染防止法が制定され、硫黄酸化物や煤塵等の排出が厳しく規制されたため、大気中の二酸化硫黄濃度は漸減し、例えば四日市喘息の中心地であった三重県四日市市磯津地区の二酸化硫黄濃度（年平均値）はピーク時の83 ppb（1965年）から現在では平均で10 ppb以下と低濃度で推移（公害健康被害補償予防協会、2000）している。

このように、産業型大気汚染は沈静化の傾向を見せたが、その一方で都市・生活型大気汚染が増大した。これは従来の固定発生源に加え、増え続ける自動車からの排気ガスによる窒素酸化物あるいは大気中で二次的に生成する光化学オキシダント問題に代表され、1970年には光化学オキシダントが原因と考えられる我が国最初の集団健康被害が報告されている（環境庁、1971）。光化学オキシダントは大気中の窒素酸化物と炭化水素が原因物質となり、生成される（Haagen-Smit, 1952；前田ら、1989）ことから、固定発生源における脱硝および自動車からの窒素酸化物抑制が必要であった。自動車に関しては、1978年には日本版マスキー法と言われる本格的な自動車排ガス規制が実施され、順次強化されている。しかしながら、硫黄酸化物対策と比較して窒素酸化物排出抑制は技術的に困難であることもあり、現在の環境基準達成率は二酸化硫黄がほぼ100%であるのに対し、二酸化窒素は特に自動車排ガス局においては70%程度にとどまっている。光化学オキシダントについては、1970年代のような重大な健康被害は減ったものの、環境基準達成率は極めて低い。

高度経済成長期から安定成長期前半の大気汚染は、産業型大気汚染から都市・生活型大気汚染への変遷がなされ、主として健康被害の防止という観点から対策が採られてきたと言えるであろう。

#### 1.1.2. 安定成長期後半以降

都市・生活型大気汚染は現在でも解決していないが、安定成長期後半になると、大気汚染による健康被害は顕在化しなくなった。例えば1973年から1975年にかけて東日本の平野部において酸性雨によると思われる健康被害も報告されている（玉置ら、1989）が、それ以降、同種の健康被害届け出はない。これは日本における大気汚染防止法をはじめとする各種規制が効果を発揮し、大気質の大幅な改善がなされたことによるものであろう。

健康被害に代わって注目を集めたのが、大気汚染の生態系への影響である。特に欧米に

においては酸性雨による湖沼の酸性化(Wright, 1988; Battoe and Lowe, 1992)や森林衰退(Andersson, 1989; Ulrich, 1990)などの生態系への悪影響が数多く報告された。日本においては前述した健康被害が発端となり、モニタリング体制が整備されてきた(玉置・小山, 1991; 全国環境研協議会, 2008)。酸性雨は大気中の硫黄酸化物および窒素酸化物などの酸性物質が雲や雨に取り込まれ、地上へ落ちてくる現象であるから、原因物質はこれまでの大気汚染と同じである。しかしながら酸性雨による生態系への影響は、大気中の酸性物質がこれまでの健康影響被害が出ていた濃度より格段に低濃度で起こることから、日本国内一部の問題ではなく、国境を越えた広範囲に及ぶ問題である点が今まで日本が体験してきた大気汚染問題とは異なっている。電力中央研究所では1987年から東アジア地域での酸性雨調査を行い、大陸の大気汚染が日本へ与える影響について考察している(藤田, 2002)。1998年には日本が中心となり、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)を設立し、現在では13カ国が参加して活動を行っている。さらには、フロンによるオゾン層破壊(Molina and Rowland, 1974)や地球温暖化の問題も大気汚染ととらえられ、大気汚染のスケールは一気に全地球規模まで広がった。

一方で、微量化学物質による大気汚染が健康被害の未然防止という観点から注目され始めた。1996年に大気汚染防止法が改正され、「有害大気汚染物質」という概念が法律上に明確に述べられた。有害大気汚染物質(HAPs)は、低濃度であっても長期的な摂取により健康影響が生ずるおそれのある物質のことで、234種類、そのうち特に優先的に対策に取り組むべき物質として22種類がリストアップされている。これまでの大気汚染では、硫黄酸化物、窒素酸化物、オキシダントなど取り扱う物質が限られていたが、有害大気汚染物質対策により、行政が取り扱う物質の種類が大幅に増えた。もちろん、以前からの汚染物質で未解決である窒素酸化物や光化学オキシダント問題も継続して対策が採られており、NO<sub>x</sub>・PM法によるさらなる自動車排ガス規制や、揮発性有機化合物の総量規制などが行われてきた。

以上のように、安定成長期後半から現在の大気汚染問題は、甚大な健康被害こそ無いものの、考慮すべき空間スケールおよび取り扱う物質の種類が大幅に増え、広域化、複雑化しているといえよう。これは、同時にその発生源も無数に存在することを意味し、その対策もきめ細かな対応が求められている。

## 1.2. 空間スケールと大気汚染物質

このように広域、複雑化した現在の大気汚染問題を一括して研究することは困難である。したがって、個々の研究対象はある程度的を絞らざるを得ないが、多くの研究は一種類の事象(物質)に焦点を当てて行ったものである。現在日本の各地において、地方自治体による様々な大気汚染モニタリングが行われ、地方環境研究所等には膨大な大気観測データが保存されている。ある特定の事象、物質に着目してこれらの観測データを統合・解析し、その大気汚染現象を解明することも重要であるが、それぞれの地方における観測データをその地方特有の大気環境保全対策に生かすことも重要である。そこで本研究は群馬県をフィールドとし、一種類の事象(物質)に着目するのではなく、空間スケール面からのアプローチを試みた。これは群馬県内の複数の大気汚染現象または物質のモニタリングデータを利用し、群馬県内で問題となっている、あるいはなりそうな大気汚染現象を空間スケール

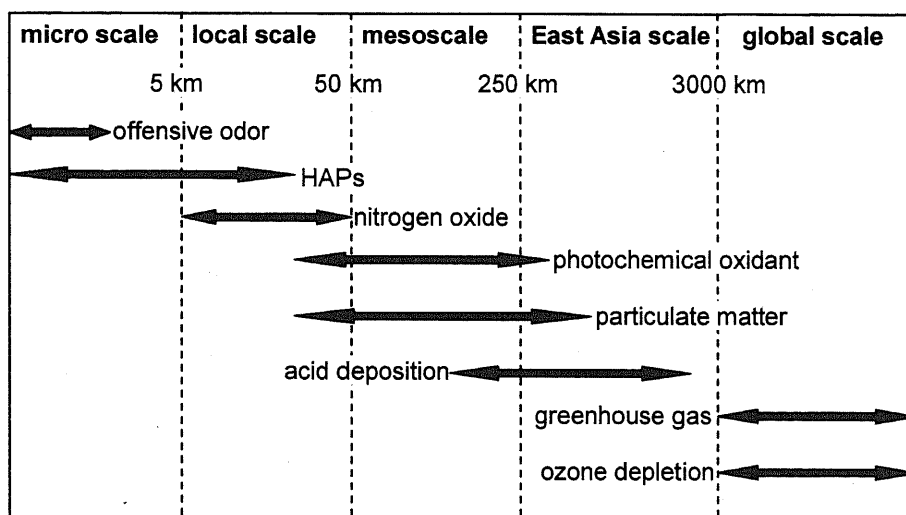


Fig. 1-1 Spatial scale of air pollution

ル別に把握、解明するものである。大気汚染問題を煙源（汚染物質の発生源）からの距離、場合によっては汚染が及ぶ範囲の空間スケールで分類すると、その空間スケール特有の現象・物質があり、そこに焦点を当てることで、複雑化した現代の大気汚染問題を地域の状況に応じてある程度整理できる。本件研究におけるアプローチ手法は、こうした地方における大気保全政策を立案する上で有用であると考えられる。

大気汚染と気象は密接に関連しているため、気象学による空間スケール区分および市川(1998)の解説を参考にして、空間スケールを以下の5つに分類した。なお、本研究では主として群馬県内での大気汚染観測データを基に解析を行うため、スケール分類を始めとする以下の議論は群馬県を中心としたものである。

- ① ミクروسケール：街区、地区、～5 km 程度。
- ② ローカスケール：市町村、群馬県、～50 km 程度。
- ③ メソスケール：関東地方、50～250 km 程度。
- ④ 東アジアスケール：250～3000 km 程度。
- ⑤ グローバルスケール：全地球的規模

区分した空間スケールとそれに対応した主な大気汚染現象、物質を Fig. 1-1 に整理した。全ての現象・物質が単一のスケール区分に収まるわけではなく、複数の空間スケールにまたがる場合が多い。したがって、本研究でのスケール分類は絶対的なものではなく、考え方によっては別のスケールに分類した方が適当である場合があるかも知れない。また、前述したようにこの分類は群馬県の状況であって、必ずしもそのまま他の地域に当てはまるとは限らない。例えば、主としてメソスケールに分類されている粒子状物質は、大都市域においては道路沿道で問題になることが考えられ、この場合はマイクロ～ローカスケールに分類されるであろう。また、二酸化硫黄は過去においてはマイクロ～ローカスケールでの汚染が問題であったが、現在では湿性降下物問題として影響する範囲が東アジアスケールへ移行した物質も存在する。一方、光化学オキシダントや粒子状物質は、かつては大都市地域での問題であったものが、最近では大都市の後背地である例えば北関東での濃度上昇、さらには西日本で問題となっている大陸からの影響（早崎ら、2007；大原ら、2008）

とその範囲が拡大している。中国を始めとする東アジアの国々の工業発展に伴い、東アジアスケールでの研究（片山ら、2007）は今後さらに重要となるであろう。

## 2. 研究の目的と範囲

本研究の目的は群馬県における大気汚染データを基に、群馬県内の大気汚染物質の分布と挙動を明らかにし、大気汚染対策に有効な施策を提案することである。したがって、ミクロおよびローカルスケールでの汚染はその地方特有の問題であるため、当然ながら研究対象となる。また、メソスケールでの汚染は前述したように群馬県が大都市後背地に該当するため、大都市から受ける影響を把握する必要がある。一方、東アジアスケールでの汚染は、主として西日本あるいは日本海側で大陸からの影響が顕著であるとされ、太平洋側地域ではほとんど問題とされていない。現時点で群馬県が大陸から受ける影響は、群馬県内での汚染物質の発生あるいは日本国内の大都市からの移流と比較すれば小さい(Iijima et al., 2008)。さらに、グローバルスケールとなると、対象物質の分布は群馬県内ではほぼ一定である（田子、2001）ことに加え、既にこの問題は国際間での対策推進の段階である。以上の点から、東アジア～グローバルスケールにおける大気汚染は、本研究目的から外れるため、本研究では①～③のミクロ～メソスケールでの大気汚染に焦点を絞り論ずることとする。

### 2.1. ミクロスケール

ミクロスケールの大気汚染は、発生源からおおよそ 5 km の範囲内であり、発生源から排出される物質そのものの影響が問題となる。対象とする範囲が狭いこともあり、このスケールでの関心事は生態系への影響ではなく、主として人間への様々な影響である。典型的な問題は悪臭であるが、これは対象物質が極めて多岐にわたり、群馬県内での測定データがほとんど存在しないこともあり、本研究では取り扱わない。一方、HAPs については法律上にその対策が明記されてから 10 年程度経過しており、ある程度のデータは蓄積された。しかしながら、その解析は進んでいるとは言えず、発生源周囲の環境が十分把握されてはいない。加えて、HAPs の大気系への排出は水系への排出と異なり、排出規制も事実上存在しないため、発生源における大気汚染除外施設の整備が不十分、あるいは全くない場合がほとんどである。したがって、そうした施設からの排出物により、周辺住民の健康リスクが高くなっている可能性も考えられる。そこで、本研究では、HAPs のうち群馬県内で発生量が多い揮発性有機化合物(VOCs)の一部に焦点を絞って、周辺住民への健康リスクという観点から論ずることとする。

### 2.2. ローカルスケール

現在では大都市域における窒素酸化物問題などがこのスケールの汚染として該当する。この規模になると、汚染源として中小規模の単一点源はそれほど問題ではなく、ある地域全体が発生源となっているケースを考察することになる。例えば、工業団地のような点源が複数集まっているケースや、道路沿道のように発生源が連続的に繋がっていると考えられるケースがこれに該当する。道路沿道については対象物質の濃度減衰が大きく、150 m 程度離れると一般環境に近くなる（星ら、2004）が、路線が密集していればその地域全体の濃度が押し上げられる可能性もあるため、本研究においてはローカルスケールの汚染と

してとらえている。また、このスケールの大気汚染になると、発生源の直接的な排出（一次排出）の他に、大気中で反応して別の化合物が生成される場合（二次生成）についても考慮しなければならない。これには、光化学オキシダントやアルデヒド類などが該当する。

群馬県の状況を考慮すると、大規模固定発生源は存在せず、自動車の走行についても大都市部のように多くはない。したがって、硫黄酸化物や窒素酸化物については、工業地帯や大都市部と異なり、ローカスケールでの汚染とはなりにくい状況である。実際、群馬県内の二酸化硫黄および二酸化窒素の環境基準達成率はここ数年 100 %を維持している（群馬県、2009）。そこで、本研究ではたとえ排出が少量であっても何らかの影響（主としてヒトへの健康影響）が想定される HAPs 優先取組物質のうち、9 種の VOCs とホルムアルデヒドを対象とした。この中には群馬県内ではほとんど排出されない物質も含まれるが、その濃度分布を知ることは群馬県外からの影響の有無を把握する上で有用である。ミクروسケールと異なるのは、群馬県全体の分布を把握する点、発生源が線源である自動車から排出される物質について考察する点である。また、VOCs が一次排出のみであるのに対し、ホルムアルデヒドは一次排出と二次生成の両方が考えられ、両者の分布の違いについても考察する。

### 2.3. メソスケール

メソスケールの大気汚染では、発生源は個々の事業所ではなく、ある地域全体としてとらえる必要がある。また、汚染物質が長距離を移動するため、一次排出の影響がそのまま現れることは少なく、移動の過程で化学反応によって生成する二次物質の影響を考慮することが重要となる。二次生成物質としてはオゾン、粒子状物質などがあり、このスケールの汚染を論じる場合、極めて重要な物質である。オゾンは光化学オキシダントの主要成分であり、かつては大都市域におけるローカスケールでの汚染であった。それが最近では大都市よりむしろその後背地で高濃度となるケースが増えており、群馬県は全国的にもオキシダント濃度が最も高い地域の一つとなっている。

関東全体で考えた場合、最大の大気汚染発生地域は東京を中心とする南関東の大都市部であろう。本研究ではこの南関東の大都市部をおおよそ国道 16 号線内側と考え、以降、単に南関東地域と呼ぶ（Fig. 1-2 参照）。メソスケールで群馬県の大気汚染を考える場合、南関東地域での大気汚染が群馬県の大気環境に及ぼす影響を把握することが主目的となる。本研究では霧水と粒子状物質および数種の無機ガスの観測結果から、南関東地域の大気汚染が群馬県の大気に与える影響について考察する。

## 3. 群馬県の概要

群馬県の標高および都市配置を Fig. 1-3 に示した。この研究は群馬県内での大気汚染測定結果を解析したものである。したがって、フィールドの概要の理解を助けるため、ここで群馬県の概略を述べる。なお、さらに詳細なサンプリング地点の状況については、各章で改めて記述する。

### 3.1. 立地および自然環境

群馬県は首都東京の北西約 100 km、県都前橋は関東平野の最深部に位置する（Fig. 1-2

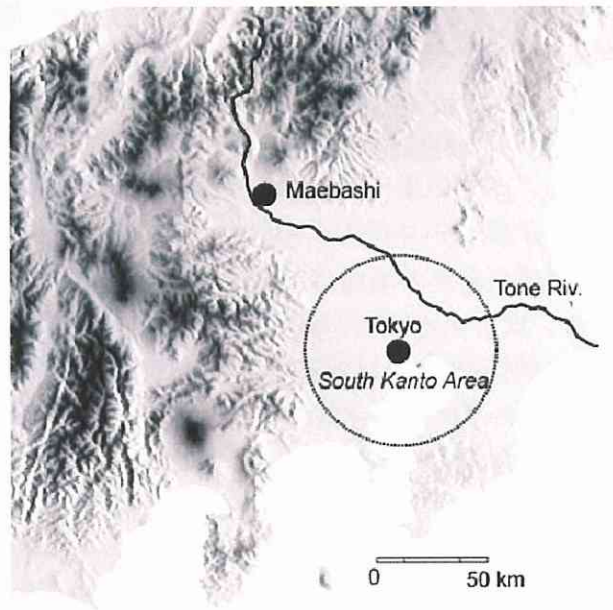


Fig. 1-2 Kanto region

参照)。県の西部から北部にかけては山間地であり、特に北部は 2000 m 級の山々によって新潟県と隔てられている。西部は中央分水嶺でもある標高約 1000 m の碓氷峠を経て、長野県と接している。この峠は付近で最も低いため、南関東地域からの大気汚染物質が長野県へ移流する通り道とされている(Chang et al., 1989)。それに対して、県の東南部は平野が広がっており、標高約 10 m の地点も存在する (Fig. 1-3 色分け参照)。

気候は原則として太平洋沿岸気候であり、夏季は気温が高く蒸し暑く、海陸風の影響により南東よりの風が吹きやすい。冬季は乾燥して北西の冷たい季節風が吹く。北部の山沿いでは冬季に大量の積雪があり、むしろ日本海側気候に近い。降水量は赤城山、榛名山で年間およそ 1800 mm である。内陸にあるため、寒暖の差が年間あるいは日間でも大きくなる傾向にある。

### 3.2. 産業および道路交通

人口は約 200 万人で、その多くが県都前橋以南、Fig. 1-3 では標高 100 m 以下の地域に集中している。西部から北部の山間地では林業や農業が主たる産業であり、人口密度は 100 人/km<sup>2</sup> 前後あるいはそれ以下と極めて低い。それに対し、前橋から東南部にかけては農業に加え、商工業活動が盛んであり、人口密度も山間地の 10 ~ 15 倍である。人口が 10 万人以上の都市は全てその地域に存在する。

農業では豚および生乳の出荷額が多く、畜産が盛んである。畜産は榛名山および赤城山の山麓に多く、特に大間々扇状地と呼ばれる赤城山麓南部に集中している。県の南部では平坦な土地と利根川の水を生かし、米と小麦の二毛作が主として行われている。群馬県は県内総生産のうち製造業が占める割合が高く、東部の太田市を中心とする輸送用機器製造業の出荷額が多い。

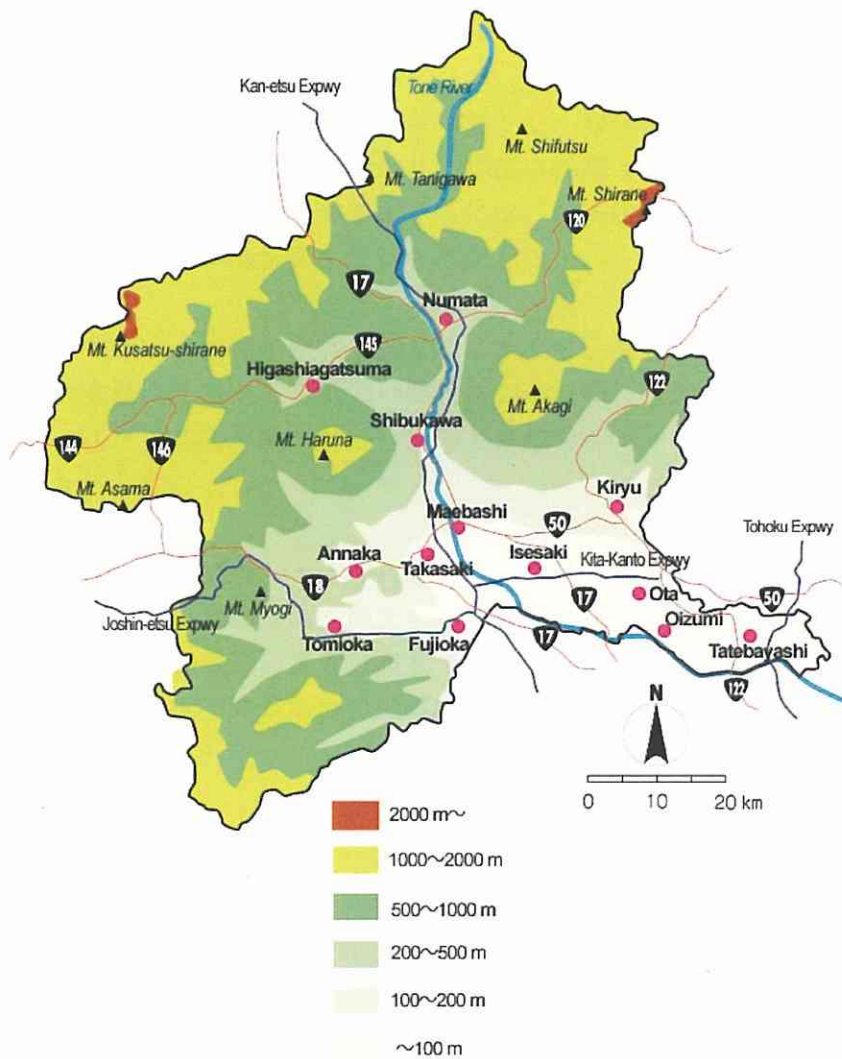


Fig. 1-3 Gunma Prefecture, (altitude is indicated by colors)

公共交通機関が未発達であるため、県内での移動は自動車に負うところが大きい。高速道路は関越自動車道が県のほぼ中央部を南北に、上信越自動車道および北関東自動車道が東西に走っている。県の最東端には東北自動車道があり、70,000 台/日程度の交通量があり（群馬県、2006）、これが県内最大交通量である。一般道路は高速道路同様、南北に国道 17 号線、東西に国道 18 号および 50 号が走っている。高崎－前橋間の国道 17 号線が、県下最大の交通量でおよそ 60,000 台/日である（群馬県、2006）。高速道、一般道ともに北部ほど交通量は少なくなり、同じ路線で比較すると北部は南部の 1/3 あるいはそれ以下である。南部市街地の主要国道以外の道路は 10,000 ～ 20,000 台/日程度の交通量の路線が多い。



# 第一部 ミクロスケールの大気汚染

対象物質は、群馬県内で排出量の多い VOCs とし、発生源周辺の住民の健康影響という観点から考察を行った。排出は点源であり、排出口の高さが低い場合が多い。こうした発生源からの影響をミクロスケールで予測するには、経済産業省で開発された METI-LIS が有用であると考えられ、本論文でもこれを利用した。

第 2 章では、VOCs の大気中濃度を論じるにあたり、現状の年平均値算出における問題を挙げ、それを解決するための新しい測定法の確立を行った。さらに、本方法と従来法で実際のフィールドで並行試験を行い、両測定方法で VOCs の年平均値にどの程度差が出るのかを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で確立した方法に基づき、いくつかの固定発生源周辺で VOCs の濃度を測定し、周辺住民の健康リスクの大きさを考察した。それと同時にシミュレーションモデルを用いて、発生源近傍の濃度分布を予測し、実測値との比較を行った。その上で、発生源近傍の住民の健康を守るための効率的な監視方法について提案した。

## 第2章 キャニスター捕集法による揮発性有機化合物の長期採取

### 第1節 キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の一週間平均化採取法の検討

#### 1. はじめに

ミクروسケールでの大気汚染を論じる場合、問題となるのは発生源周辺住民の健康リスクであることがほとんどである。ここで研究対象とする VOCs は、排出される量は従前の大気汚染物質（例えば二酸化硫黄）と比較すれば微々たるもので、大気中濃度も ppt オーダーで論じられることが多い。しかしながら、周辺住民の多くはその空気を一生吸い続けると考えられ、健康に対する悪影響（主として発ガン性）を否定できない。これが、低濃度長期間曝露による大気汚染で、健康被害の未然防止が盛り込まれている点で従来の大気汚染とは異なる。これらに該当する物質は法律上では有害大気汚染物質(HAPs)と呼ばれ、地方公共団体は監視に努めなくてはならない。

低濃度長期間曝露による健康影響という観点から考えると、HAPs による大気汚染は短期の濃度変動より、長期間にわたる平均的な濃度に注意が払われる。法においても、HAPs は年平均値で評価されるため、その監視を行っている各地方公共団体においては、できるだけ実情を反映した年平均値の算出が求められる。理想的にはリアルタイムの監視であり、揮発性有機化合物(VOCs)については、オンラインモニタリングが検討されているが（白根ら、1995；星、2002）、機器の設置および維持に多大なコストがかかり、多くの地点への設置は困難である。このように、複雑な操作を要する HAPs の分析にはコストと人手がかかるため、実際には 24 時間連続採取を月 1 回行って求めた 12 の測定値から年平均値を算出している場合がほとんどである。西原ら(2002)はこの測定方法では、採取日の違いによる偶然から推定年平均値の変動が大きいことを報告している。

これに対し、1 回の採取時間を長くとれば、同じ測定回数でも年平均値をより精度良く算出できるとの考え方がある。実際、2001 年 8 月に「ダイオキシン類に係る大気調査マニュアル」が改訂され、従来の 24 時間採取の手法に 1 週間採取の手法が追加された。また、姫野と浦野(2003)は 1 週間以上の連続平均化採取を行えば、年 4 回程度の測定でも年平均値を現状より精度良く推定できると報告している。

日本における揮発性有機化合物(VOCs)測定で、長期間採取は固体吸着法について検討された例はあるが（川本・浦野、1987；浦野ら、1992；Uchiyama and Hasegawa, 2000）、現在多くの地方公共団体で採用されているキャニスター法では 24 時間を超える連続平均化採取は行われていない。これは、パッシブキャニスターサンプラーの流量制御(3.3 ml/min)とキャニスターの容量（通常 6 L）の制約が主たる原因である。現状のパッシブキャニスターサンプラーを使用すれば、一週間連続採取を行うためには、単純計算でキャニスター容量を 40 L 以上にする必要があり、取り扱いが極めて困難になる。近年、極低流量(0.5 ml/min)を制御可能なパッシブキャニスターサンプラーが開発され(Cardin, et al., 2001; Rossner and Farant, 2002)、長期間の連続平均化採取への適用が期待されている。このパッ

シブキャニスターサンプラーを使用すれば、現状で広く用いられている 6 L キャニスターで一週間の連続採取が可能である。一週間という長期間採取をする場合、キャニスター中の VOCs の保存安定性が問題となる。これについては標準試料あるいは実大気を用いての検討がなされており、一部の極性物質や二重結合を持つ物質を除くと概ね 4 週間程度であれば良好な保存性があると報告されている(Brymer et al., 1996; 長谷川, 2001; Ochiai et al., 2002)。しかし、これらの検討は 24 時間採取された試料を実験室という比較的安定した環境下で保存したもので、実際のフィールドで一週間連続採取を行い、従来の 24 時間採取法との比較(Ochiai et al., 2003)はほとんどなされていない。一週間採取法では 24 時間採取法と異なり、採取時の気象条件が大きく変化することが考えられる。このため、一週間採取法を用いて正確な年平均値を求めるためには試料が良好に保存され、24 時間採取法と同等の精度で測定が可能であることを検証する必要がある。日本は夏の高温多湿期、冬の低温乾燥期と気象の変化が大きい。さらに、オゾン濃度が 50 ppbv 以上では特に芳香族化合物の測定において、負の誤差が出る可能性が指摘(McClenny et al., 2002)されており、日本、特に関東地域においては、この程度のオゾン濃度は日常的である。

本章では、四季を通じ様々な気象条件下で、VOCs 濃度が高いと考えられる東京都および VOCs 濃度が低くオゾン濃度が高い群馬県において、延べ 7 回のキャニスター法による一週間連続採取と従来の 24 時間採取法との比較を行い、その有用性を確認した。

## 2. 実験方法

### 2.1. サンプリング地点の概要

サンプリングは東京都環境科学研究所（東京都江東区）屋上（以下、東京）および群馬県衛生環境研究所（群馬県前橋市）敷地内（以下、群馬）の 2 地点で行った。調査地点の概要は以下のとおりである。

東京：準工業地域に位置し、北約 200 m に永代通り、東約 100 m には明治通りが走っている。交通量は永代通りが約 25,000 台/12 h、明治通りが約 20,000 台/12 h である（平成 14 年警視庁交通部）。永代通りの北側は大規模団地等の住宅地域であるが、東京都環境科学研究所の付近およびその南側は運送会社の物流センターや工場等が立地している。

群馬：周囲は田畑であり、近辺に大きな固定発生源は存在しない。北東方向約 2 km 離れて小規模な工業団地がある。北および東約 100 m 離れてそれぞれ、県道および市道が通っており、いずれの道路も 10,000 台/12 h 程度の交通量である（群馬県, 2001）。ただし、夜間は極端に交通量が落ち、昼間の 1 割程度である。

### 2.2. キャニスター採取法による分析

#### 2.2.1. キャニスターの洗浄

使用したキャニスターは内容積 6L の Silonite™ Canister (Entech Instruments Inc.) である。キャニスターの洗浄は専用のクリーニング装置 (Entech 製 Model 3100A) を使用した。この装置は配管部分を加温できるように改造してある。

まず、ダイヤフラム式真空ポンプを用い、キャニスターを 85 °C 程度に加温しながら減圧する。これは、キャニスターの内容物によって、クリーニング装置の配管部分ができる

Table 2-1 Analytical conditions for GC/MS

Column	DB-VRX (Agilent Technologies) 60 m×0.25 mm ID, 1.4 µm film thickness
Oven temp.	0°C (7min hold) -5°C/min-140°C- 15°C/min-220°C (2min hold)
Interface temp.	260°C
Injection temp.	220°C
Carrier gas	He 1.0 ml/min
Ion source temp.	230°C

だけ汚染されないようにするための予備洗浄である。減圧されたキャニスターをクリーニング装置に接続し、配管部を 105 °C 程度に加熱する。キャニスターのバルブは閉じたまま、加湿ゼロガスで加減圧を 10 回程度繰り返し、配管部の洗浄を行う。その後、バルブを開き加湿ゼロガス（高純度窒素ガス、99.999 %）をキャニスターに約 150 kPa まで導入し、キャニスターを加熱したまま 1 時間以上放置した後、乾燥ゼロガスで加減圧を 5 回繰り返した。最後にキャニスターを真空引きし、試料採取容器とした。

#### 2.2.2. 試料採取

前項に従って準備したキャニスターにパッシブキャニスターサンプラー(一週間連続採取：Entech CS1200E、Entech Instruments Inc.、24 時間採取：HEMMI PF5201A3155、HEMMI SLIDE RULE CO., LTD.)を取り付け、それぞれ 0.5 ml/min、3.3 ml/min の流速で行った。試料採取の終了したキャニスターは 20 °C に保たれた部屋におよそ一晩放置した後、希釈率が 1.5 倍となるような圧力まで加湿純窒素(99.9999 %)で希釈し、分析試料とした。

#### 2.2.3. 標準試料作成

標準原ガスは住友精化製 VOCs 混合標準(HAPs-J44 + 水素化フロン7種)を用いた(安達ら、1998)。濃度は各 100 ppbv (窒素バランス)に調製されている(ジクロロメタン、ベンゼンおよびトルエンのみ 500 ppbv)。この標準原ガスを加湿純窒素で適宜希釈して、標準ガスを調製した。調整にはマスフローコントローラを備えた自動希釈装置(Entech 4600A, Entech Instruments Inc.)を用い、100 倍希釈した高濃度標準ガスとそれをさらに圧希釈法で 20 倍に希釈した低濃度標準ガスを作成、使用した。

#### 2.2.4. 分析方法

分析には自動濃縮装置(Entech 7100A, Entech Instruments Inc.)を接続した GC/MS (Agilent 6890N / 5973N, Agilent Technologies)を用いた。標準ガスは 100 ~ 1000 ml、サンプルは 750 ml を -150 °C に冷却されたガラスビーズトラップで濃縮し、-30 °C の Tenax 管に再濃縮した後、分析カラムに導入した。分析条件を Table 2-1 に示した。大気中には非常に多くの種類の VOC が存在する。GC/MS は選択性の高い分析方法であるが、マトリックスの影響を全く受けない訳ではない。カラムオープンの初期温度が室温以上では、例えばブタンのような脂肪族炭化水素などの妨害により、特に 1,3-ブタジエンやアクリロニトリルの分離が悪い。しかし、カラムオープンの初期温度を 0 °C に保つことによって、良好な分離が得られることが報告されている(落合ら、1998)。実際にこの方法を用いたところ、全ての測定対象

物質について良好な結果が得られたため、カラムオープンの初期温度は0℃とした。また、多くのマトリックスの中から目的成分を確実に同定しなければならないため、定量下限が多少劣るが、SCANモードで分析を行った。ただし、*m*-キシレンと *p*-キシレンはこの方法では分離定量できないため、便宜上1物質として扱った。

#### 2.2.5. 検量線の作成

試料の濃縮装置への導入量は500 mlを標準とした。GC/MSの応答安定性が向上したこと、CFC11や四塩化炭素などのグリーンハウスガス（一般環境中の濃度が一定でほとんど変動しない）を同時に測定しているためGC/MSの感度変動が概ね把握できることなどの理由により、内部標準は使用せず絶対検量線法で分析を行った。

検量線は10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 pptv（一部物質はその5倍の濃度）にブランクを加えた8点で作成した。長谷川(1998)は濃縮量を変えて作成した検量線が直線性は良好であるが原点を通らないので、実際の試料と同じ濃縮量で検量線を作成すべきであると述べている。この原因として濃縮装置に組み込まれているマスフローコントローラー(MFC)の誤差が挙げられている。しかし、8点もの異なる濃度のガスの作成は技術的および手持ちのキャニスターの数を考慮すると困難である。また、少ない濃縮量の場合にMFCの設定流速を少なくし、濃縮時間(MFCの通過時間)を2分以上とること、および標準ガス作成時のキャニスターの内圧を200 kPa程度に抑えること等の措置により、MFCの誤差を減らすことができる。以上の理由により、2.2.3で述べた2つの濃度のキャニスターからの濃縮量を変化させることで検量線を作成したが、特に問題はなかった。

最小二乗法で検量線を作成する場合、高濃度側の影響が大きくなる。相関係数だけで検量線の直線性を評価すると、たとえ良い相関係数が得られても、低濃度域での測定値の信頼性が損なわれる場合がある。辻ら(1998)は相関係数の代わりにRelative Response Factor (RRF)を用いて検量線の直線性を評価することを提唱しており、加えてその範囲を実際の濃度に合わせて、10～50倍に設定すると、十分な定量確度を保てると報告している。このため、化合物によっては高濃度側の何点かは検量線作成に使用しなかった。

#### 2.2.6. 定量・検出下限値および測定値の評価

今回の検討対象物質および検出限界(MDL)をTable 2-2に示した。本調査での検出限界および定量限界は低濃度(20または100 pptv)標準ガスを5回繰り返し測定し、その標準偏差のそれぞれ3倍および10倍とした。

一週間連続採取で得られた値(以下、 $M_{1-week}$ )と対応する期間に行った24時間採取で得られた7つの値の算術平均値(以下、 $M_{1w-24h}$ )を比較することで、一週間連続採取法を評価した。なお、一週間連続採取は二重測定を行い、試料採取時の気温、相対湿度およびオゾン濃度は最寄りの気象台および大気汚染常時監視局から得た。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 測定再現性の検討

サンプリングの状態や分析機器の整備状況等、様々な因子が測定の実験に影響を与えるが、ここでは外気温の変化あるいは個体差によるパッシブキャニスターサンプラーの流量のばらつきについて検討した。サンプリング時の気象条件はTable 2-3の通りであった。最高気温が近年の傾向から考えて若干低めであったが、相対湿度は非常に乾燥している

Table 2-2 Target compounds and MDL values

No.	Compound name	M.W.	Monitor ions (m/z)	MDL (pptv)
1	HFC134a	102.0	83 69	0.57
2	HCFC-22	98.5	51 67	1.1
3	CFC-12	120.9	85 87	0.67
4	Chloromethane	50.5	50 52	2.7
5	HCFC-142b	100.5	65 85	0.57
6	CFC-114	170.9	135 85	1.0
7	Vinyl Chloride	62.5	62 64	1.0
8	1,3-Butadiene	54.1	54 53	2.2
9	Bromomethane	94.9	94 96	1.1
10	Chloroethane	64.5	64 66	1.0
11	HCFC-123	152.9	83 85	0.92
12	CFC-11	137.4	101 103	0.64
13	HCFC-141b	117.0	81 83	0.77
14	1,1-Dichloroethylene	96.9	96 61	0.75
15	HCFC-225ca	202.9	83 85	1.2
16	Acrylonitrile	53.1	53 52	2.1
17	Dichloromethane	84.9	84 86	6.5
18	CFC-113	187.4	151 101	1.0
19	HCFC-225cb	202.9	67 69	1.3
20	1,1-Dichloroethane	99.0	63 65	0.75
21	cis-1,2-Dichloroethylene	96.9	96 61	1.2
22	Chloroform	119.4	83 85	1.0
23	1,2-Dichloroethane	99.0	62 64	0.57
24	1,1,1-Trichloroethane	133.4	97 99	0.78
25	Carbon Tetrachloride	153.8	117 119	0.71
26	Benzene	78.1	78 52	4.1
27	1,2-Dichloropropane	113.0	63 76	1.2
28	Trichloroethylene	131.4	130 132	1.0
29	cis-1,3-Dichloropropene	111.0	75 110	1.1
30	trans-1,3-Dichloropropene	111.0	75 110	0.63
31	1,1,2-Trichloroethane	133.4	97 99	0.86
32	Toluene	92.1	91 92	4.9
33	1,2-Dibromoethane	187.9	107 109	0.87
34	Tetrachloroethylene	165.8	166 164	0.94
35	Chlorobenzene	112.6	112 77	1.0
36	Ethylbenzene	106.2	91 106	0.94
37	m-,p-Xylene	106.2	91 106	1.0
38	Styrene	104.2	104 78	0.81
39	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.9	83 85	0.88
40	o-Xylene	106.2	91 106	0.54
41	4-Ethyltoluene	120.2	105 120	1.5
42	1,3,5-Trimethylbenzene	120.2	105 120	0.65
43	1,2,4-Trimethylbenzene	120.2	105 120	0.95
44	m-Dichlorobenzene	147.0	146 148	0.87
45	p-Dichlorobenzene	147.0	146 148	0.72
46	o-Dichlorobenzene	147.0	146 148	0.75
47	1,2,4-Trichlorobenzene	181.4	180 182	0.35
48	Hexachloro-1,3-butadiene	260.8	190 188	0.92

20%以下からほぼ 100%まで、オゾン濃度も最高では注意報が出るレベルまで上昇しており、日本における一般的な気象条件はほぼ網羅できたのではないかと考えられる。

Run 6 および 7 でそれぞれ 6 および 5 個のキャニスターを用いて同時に一週間連続採取を行い、測定値のばらつきを調べた。結果を Table 2-4 に示す。検出された物質のうち、半数以上で相対標準偏差(RSD)は 10%以下であった。特に、トルエン(1.9%)、ベンゼン(8.2%)、トリクロロエチレン(6.8%)など、環境中に多く排出され、週内の濃度変動が大きい物質でも測定結果に良好な一致が見られ、外気温の差が 10℃程度ではサンプラー個体の流量のばらつきが測定値に影響を与えることはなかった。

RSD が大きかった物質の多くは、定量限界値付近の低濃度であった。一方、1,3-ブタジ

Table 2-3 Meteorological parameters and ozone concentrations during the sampling period.

	Sampling site	Sampling period	Temperature/°C			Relative humidity (%)			Ozone concentration (ppbv)		
			Maximum <sup>a</sup>	Minimum <sup>a</sup>	Mean	Maximum <sup>a</sup>	Minimum <sup>a</sup>	Mean	Maximum <sup>a</sup>	Minimum <sup>a</sup>	Mean
Run 1	Gunma	22.5.2003-28.5.2003	28.2	16.1	20.3	86	33	62	75	4	33
Run 2	Gunma	25.7.2003-1.8.2003	30.9	17.3	23.3	92	49	74	90	2	24
Run 3	Tokyo	7.10.2003-14.10.2003	27.7	12.5	18.4	98	49	73	42	0	17
Run 4	Gunma	13.1.2004-20.1.2004	10.6	-3.1	2.8	82	22	47	47	5	25
Run 5	Gunma	3.6.2004-10.6.2004	29.4	13.6	21.2	91	18	66	119	3	37
Run 6	Tokyo	8.6.2004-14.6.2004	25.1	14.9	19.1	99	56	87	44	2	19
Run 7	Tokyo	9.7.2004-14.7.2004	32.1	20.4	25.4	94	55	77	100	0	20

<sup>a</sup> Hourly mean values

Table 2-4 Stability of MFCs

	Run 6 (n=6)	Run 7 (n=5)
Number of detected compounds	38	40
	< 10 %	26
R.S.D	10-30 %	11
	>30 %	1

エン(22%)、アクリロニトリル(38%)およびスチレン(21%)については比較的高濃度であったが、Run 6および7両方でばらつきが大きくなった。これらの物質はキャニスターの個体差あるいは共存物質の影響を受けやすいとの報告(長谷川、2001)がある。今回は同時期にサンプリングしているため、共存物質はどの試料にも同じように含まれていると考えられる。したがって、これら3物質のRSDが大きくなったのは、キャニスターの個体差(具体的には洗浄状況、内部の表面の状態など)が影響した可能性が高い。以上、今回の実験において、パッシブキャニスターサンプラーの個体差を含む流量のばらつきは測定再現性には影響を与えなかった。

### 3.2. 一週間連続平均化採取の評価

サンプリング時に最もオゾン濃度が高かったRun 5における $M_{1w-24h}$ と $M_{1-week}$ を比較した結果をTable 2-5に示した。有害大気汚染物質の測定では精度管理上、二重測定における差が30%以下であることが要求されている。これを一つの判断基準とすれば、Run 5では検出された全ての物質で $M_{1w-24h}$ と $M_{1-week}$ の差は30%以下であり、分析上の問題はなかったと判断される。フロン類は安定であり、環境中でほとんど濃度変動のない特定フロン類はもちろん、ある程度の変動がある水素化フロン類でも $M_{1w-24h}$ と $M_{1-week}$ はよく一致した(Fig. 2-1 (a), (b))。同様に塩素化脂肪族炭化水素も良好な結果が得られ、環境中で高濃度に存在するジクロロメタン、低濃度であるクロロホルムでも $M_{1w-24h}$ と $M_{1-week}$ はよく一致した(Fig. 2-1 (c), (d))。しかし、二重結合を含む物質や置換基を持つ芳香族炭化水素

Table 2-5 Weekly mean concentrations of VOCs in ambient air by the 24 h and 1-week sampling method at Run 5.

Compound name	M <sub>1w-24h</sub> <sup>a</sup>	M <sub>1-week</sub> <sup>a</sup>	Deviation <sup>b</sup>	Compound name	M <sub>1w-24h</sub> <sup>a</sup>	M <sub>1-week</sub> <sup>a</sup>	Deviation <sup>b</sup>
CFC-11	217	208	-4.1%	Vinyl Chloride	3.1	3.4	10.0%
CFC-12	423	408	-3.7%	1,1-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	-
CFC-113	68	63	-8.0%	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	-
CFC-114	15	14	-7.0%	Trichloroethylene	189	166	-13.3%
HCFC-22	245	239	-2.1%	Tetrachloroethylene	49	42	-15.4%
HCFC-123	N.D.	N.D.	-	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	16	15	-8.1%
HCFC-141b	126	128	1.4%	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	15	14	-4.8%
HCFC-142b	64	64	-0.3%	Hexachloro-1,3-butadiene	N.D.	N.D.	-
HCFC-225ca	N.D.	N.D.	-	Benzene	297	270	-9.4%
HCFC-225cb	N.D.	N.D.	-	Toluene	1916	1829	-4.7%
HFC134a	107	105	-1.6%	Ethylbenzene	302	278	-8.3%
Chloromethane	596	589	-4.7%	<i>m,p</i> -Xylene	128	145	12.3%
Dichloromethane	520	552	6.0%	<i>o</i> -Xylene	108	107	-0.2%
Chloroform	33	31	-4.9%	4-Ethyltoluene	42	43	0.6%
Carbon Tetrachloride	100	94	-6.5%	1,3,5-Trimethylbenzene	27	35	28.5%
Bromomethane	28	27	-4.1%	1,2,4-Trimethylbenzene	73	97	27.8%
Chloroethane	29	28	-2.5%	Styrene	30	38	24.0%
1,2-Dichloroethane	14	16	12.6%	Chlorobenzene	12	12	2.1%
1,1,1-Trichloroethane	29	26	-9.4%	<i>m</i> -Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	-
1,1-Dichloroethane	N.D.	N.D.	-	<i>p</i> -Dichlorobenzene	131	116	-11.4%
1,1,2-Trichloroethane	N.D.	N.D.	-	<i>o</i> -Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	-
1,1,2,2-Tetrachloroethane	N.D.	N.D.	-	1,2,4-Trichlorobenzene	N.D.	N.D.	-
1,2-Dibromoethane	N.D.	N.D.	-	1,3-Butadiene	26	31	16.3%
1,2-Dichloropropane	5.3	5.0	-5.8%	Acrylonitrile	N.D.	N.D.	-

<sup>a</sup> Concentration unit: pptv <sup>b</sup> Deviation = (M<sub>1-week</sub>-M<sub>1w-24h</sub>)/((M<sub>1-week</sub>+M<sub>1w-24h</sub>)/2)×100 N.D. = below M.D.L.

Table 2-6 Deviation in VOCs concentration in ambient air, as determined by 24 h and 1-week sampling methods.

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7
Number of detected compounds	35	36	40	32	34	39	39
Deviation < 10 %	29	19	27	17	24	22	24
10-30 %	4	11	10	15	10	15	9
>30 %	2	6	3	0	0	2	6

類では両者の差が比較的大きかった (Fig. 2-1 (e), (f))。これらの傾向は Run 5 だけでなく、全ての Run で同様にみられた。

Run 1～7における M<sub>1w-24h</sub> と M<sub>1-week</sub> の差を Table 2-6 にまとめて示した。前述したように、各 Run における気温は氷点下から 30℃以上と幅広く、オゾン濃度も平均で 50 ppbv を越える Run はなかったものの、最高濃度では 100 ppbv を超える日もあり、一般的なサンプリング条件はほぼ網羅していると考えられる。7回の Run で検出された延べ 255 物質のうち 236 物質 (93%) について両者の差が 30%以下であった。差が 30%以上となった 19 物質中、環境中の濃度が定量限界値付近で分析そのものが困難であったものが 10 物質あった。環境中で比較的高濃度であって、差が 30%を超えたのはスチレン(Run 1, 2, 7)、1,3,5-トリメチルベンゼン(Run 2, 7)、4-エチルトルエン(Run 2)、1,2,4-トリメチルベンゼン(Run 2)、アクリロニトリル(Run 6)および 1,3-ブタジエン(Run 7)の延べ 9 物質で、そのほとんどが置換基を持つ芳香族炭化水素であった。特にスチレンは置換基に二重結合を持ち、全ての Run で差が大きくなる傾向があった。Fig. 2-2 は各 Run におけるスチレン濃度を示した



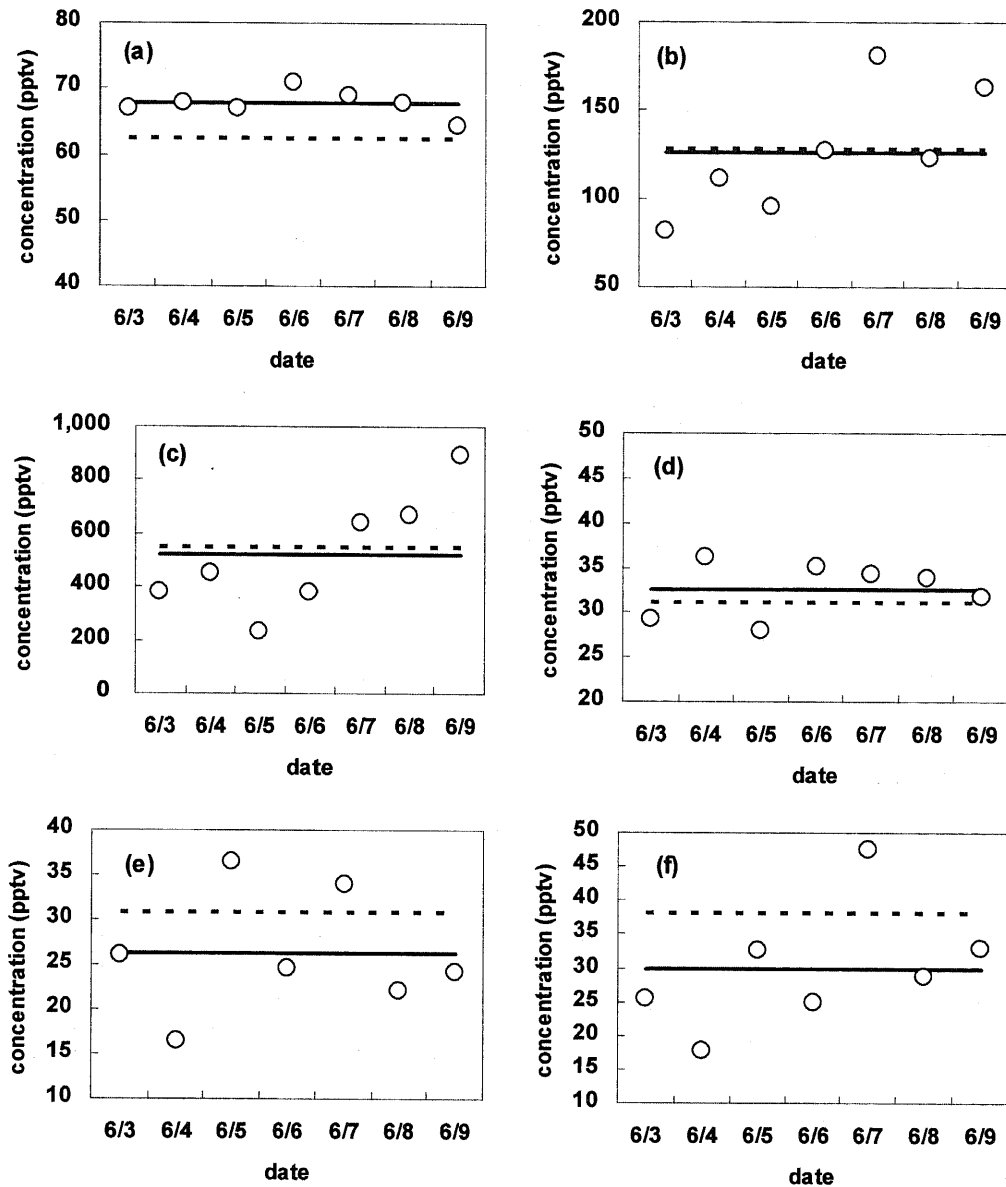


Fig. 2-1 Concentrations of CFC113 (a), HCFC 141b (b), Dichloromethane (c), Chloroform (d), 1,3-Butadiene (e) and Styrene (f) in ambient air at Run 5. Circles indicate daily mean values and solid lines and dotted lines show mean values obtained by 24 h sampling method and 1 week method, respectively.

ものである。スチレンのような置換基を持つ芳香族炭化水素では保存期間が長くなると、キャニスター中での濃度が減少するのが知られている（長谷川、2001）が、各 Run の結果から判断すると必ずしも濃度が減少しているわけではない。差が大きかった Run 2 と 7 では採取地点は異なるものの、同じ季節に採取したにもかかわらず、濃度の関係が逆転していた。また、全ての Run で差が大きいわけではなかった。スチレン以外で差が大きかった物質においても同様で、一定の傾向を示す物質は今回の検討対象の中にはなかった。

以上のことから、検討したほとんどの物質において、一週間連続採取法による測定値は

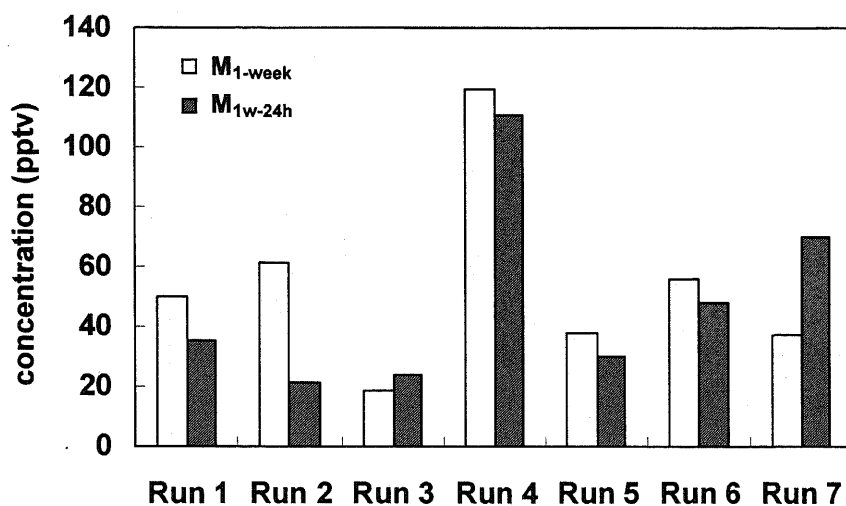


Fig. 2-2 Comparison of concentrations of styrene in ambient air by 24 h sampling method and 1 week method.

24 時間採取を 7 日間連続で行った平均値と近似した結果となった。一部の M<sub>1w-24h</sub> と M<sub>1-week</sub> の差が大きくなった物質についても、一週間採取法そのものの要因より前述したキャニスターの個体差等、メソッド全体の精度管理による要因の方が大きいと考えられる。現在広く行われている、キャニスター採取法を用いた一週間連続採取は、24 時間採取と同等の精度で測定を行うことが可能であった。

## 第2節 揮発性有機化合物モニタリングにおける試料採取期間と年平均値の関係

### 1. はじめに

前節では揮発性有機化合物(VOCs)モニタリングにおいて、キャニスター採取法を用いた一週間連続採取法を確立した。これにより、より実情に近い VOCs の年平均値が求められることが期待されるが、現存するモニタリングデータによる年平均値は一部の例外を除いて、24 時間連続採取（以下、24h 法）を月 1 回行った 12 回の測定値の算術平均値である。一週間連続採取法（以下、1w 法）での年平均値を評価するためには、従来の 24h 法とのデータの継続性を考慮する必要があり、1w 法と 24h 法による年平均値の違いがどの程度あるかを知ることが重要である。そこで、前節で検討した 48 種の VOCs を対象に、24h 法で 1 回/月、1w 法で 1 回/3 ヶ月の頻度で実際のフィールドで試料採取し、それぞれの採取法から求めた年平均値を比較した。両採取法による年平均値の違いについて考察するとともに、年平均値の計算方法についても検討した。

### 2. 方法

検証に用いたフィールドは群馬県南東部にある大泉町である。この地域は県内でも最も工業が盛んな地域の一つであり、トルエンやキシレン等の VOCs 排出量も県内屈指である。試料採取地点は工業団地北側の住宅地であり、工業団地の外側には農地、住宅が混在している。

測定期間は 2004 年 4 月から 2006 年 3 月までの 24 ヶ月間、24h 法では 1 回/月の 24 回（採取時間延べ 24 日）、1w 法は 4 回/年（5, 8, 11, 2 月に実施）の 8 回（採取時間延べ 56 日）サンプリングを行った。24h 法では、天候あるいは曜日にかかわらず、ランダムにサンプリングを行った。また、両方法によるサンプリングは独立して行い、特に日程等の調整はしていない。ただし、1w 法による 8 回のサンプリングのうち、2004 年 11 月と 2005 年 2 月を除く 6 回は採取期間の一部が 24h 法の採取日と重なっている。

特に断りのない限り、年度毎にそれぞれの測定値（24h 法では 12 個、1w 法では 4 個）の算術平均を年平均値とした。これは年平均値は算術平均とするという、環境省の「有害大気モニタリング指針」に沿ったものである。その他、試料採取法および分析法は前節に記述したとおりである。ただし、装置の状態等が前節の測定時とは若干異なっているため、改めて定量下限値を算出した（Table 2-7 参照）。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 各物質の検出状況

測定対象とした 48 物質中、およそ 2/3 にあたる 30 物質の年平均値が 2004、2005 年度ともに定量下限値以上であった。以下の議論はこれら、定量下限値以上の 30 物質について行う。群馬県の VOCs 発生源集計データ等から、これら 30 物質を A 群：明らかに周辺に発生源が存在する、B 群：周辺に発生源は存在せず主として広域汚染による、C 群：発生源の情報が不足あるいは不明なもの、の 3 グループに分類した。

Table 2-7 Target compound list and MQL values.  
(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Compound name	M.Q.L.	Compound name	M.Q.L.
HFC134a	0.12	Carbon Tetrachloride	0.07
HCFC-22	0.02	Benzene	0.17
CFC-12	0.06	1,2-Dichloropropane	0.08
Chloromethane	0.05	Trichloroethylene	0.07
HCFC-142b	0.01	cis-1,3-Dichloropropene	0.06
CFC-114	0.08	trans-1,3-Dichloropropene	0.05
Vinyl Chloride	0.03	1,1,2-Trichloroethane	0.11
1,3-Butadiene	0.04	Toulene	0.24
Bromomethane	0.09	1,2-Dibromoethane	0.06
Chloroethane	0.04	Tetrachloroethylene	0.09
HCFC-123	0.07	Chlorobenzene	0.05
CFC-11	0.07	Ethylbenzene	0.06
HCFC-141b	0.08	m-,p-Xylene	0.08
1,1-Dichloroethylene	0.06	Styrene	0.04
HCFC-225ca	0.11	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.07
Acrylonitrile	0.04	o-Xylene	0.08
Dichloromethane	0.18	4-Ethyltoluene	0.09
CFC-113	0.08	1,3,5-Trimethylbenzene	0.08
HCFC-225cb	0.11	1,2,4-Trimethylbenzene	0.08
1,1-Dichloroethane	0.06	m-Dichlorobenzene	0.09
cis-1,2-Dichloroethylene	0.14	p-Dichlorobenzene	0.08
Chloroform	0.05	o-Dichlorobenzene	0.07
1,2-Dichloroethane	0.06	1,2,4-Trichlorobenzene	0.11
1,1,1-Trichloroethane	0.04	Hexachloro-1,3-butadiene	0.22

2004年度および2005年度における1w法および24h法による年平均値（それぞれ $M_{1w}$ 、 $MA_{24h}$ ）を群別にTable 2-8に示した。また、24h法の測定値を幾何平均して求めた年平均値( $MG_{24h}$ )も合わせて示した（これについては3.3.で述べる）。cis-およびtrans-1,3-ジクロロプロペンの $MG_{24h}$ は定量下限値以下となったが、数値は記載した。

### 3.2. 両採取法による年平均値の違い

1wおよび24h法から求めた年平均値の差の割合、 $DF_A$ を(1)式により定義した。

$$DF_A = \frac{M_{1w} - MA_{24h}}{\frac{1}{2}(M_{1w} + MA_{24h})} \quad (1)$$

各物質についての $DF_A$ をFig. 2-3に示した。 $DF_A$ が負の値であれば24h法による年平均値が1w法より高いことを表す。 $DF_A$ は一部で正の値となっているが、多くの物質では0～-50%と、 $MA_{24h}$ は $M_{1w}$ より1～1.5倍程度大きな値を示した。有害大気汚染物質測定上の精度管理における、二重測定の許容範囲である±30%を一つの目安と考えれば、検出された全ての物質において1w法から年平均値を求めると、従来の24h法と同等、あるいは低い値になることが確認された。

A群の物質は環境中での濃度変動幅が比較的大きく、さらに偶発的な事象（例えば、採取地点がVOCs大量排出事業所の風下になる）が起こると、通常の変動幅を超えて濃度が急上昇することがある。ただし、こうした偶発的な事象は一過性のものが大多数で、一週間も継続することはほとんどないと考えられる。このため1w法では、そうした事象に遭遇してもその影響が測定値に反映されにくい。一方、24h法ではその影響はすぐに測定値

Table 2-8 Annual mean concentrations of 30 VOCs in ambient air by the 24h and 1-week sampling method in 2004 and 2005. MA: arithmetical mean, MG: geometric mean. Numerals in italics represent values less than the quantitative limit. (Unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

No.	Group	Compound name	2004			2005		
			$M_{1w}$	MA <sub>24h</sub>	MG <sub>24h</sub>	$M_{1w}$	MA <sub>24h</sub>	MG <sub>24h</sub>
1		HCFC-22	1.5	2.1	2.0	1.2	2.4	2.3
2		HCFC-141b	0.39	0.54	0.46	0.23	0.37	0.32
3		HFC134a	0.51	0.66	0.59	0.42	0.75	0.66
4		Dichloromethane	5.1	5.9	4.5	3.7	6.0	3.9
5		Trichloroethylene	1.7	2.1	1.4	5.4	5.3	2.9
6		Benzene	1.6	2.0	1.9	1.4	2.2	1.7
7		Toulene	14	19	15	15	20	14
8	A	Ethylbenzene	3.0	4.3	3.7	3.2	4.6	3.2
9		m+p-Xylene	3.8	3.4	2.7	3.4	5.4	3.6
10		o-Xylene	1.3	2.2	1.9	1.2	2.0	1.4
11		4-Ethyltoluene	0.49	0.56	0.50	0.44	0.75	0.40
12		1,3,5-Trimethylbenzene	0.39	0.37	0.34	0.31	0.54	0.28
13		1,2,4-Trimethylbenzene	1.2	1.5	1.3	1.2	1.9	1.1
14		Styrene	0.68	0.74	0.62	0.47	0.94	0.40
15		1,3-Butadiene	0.15	0.16	0.14	0.14	0.23	0.12
16		CFC-11	1.4	1.5	1.5	1.2	1.4	1.4
17		CFC-12	2.5	2.7	2.6	2.3	2.6	2.6
18		CFC-113	0.48	0.53	0.51	0.63	0.95	0.80
19	B	CFC-114	0.08	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
20		Chloroform	0.16	0.16	0.15	0.12	0.17	0.16
21		Carbon Tetrachloride	0.72	0.73	0.73	0.79	0.64	0.64
22		1,2-Dichloroethane	0.07	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08
23		1,1,1-Trichloroethane	0.14	0.15	0.15	0.11	0.14	0.14
24		HCFC-142b	0.15	0.15	0.15	0.10	0.12	0.12
25		Chloromethane	2.1	2.2	2.2	1.6	2.1	2.0
26		Chloroethane	0.12	0.12	0.08	0.09	0.14	0.10
27	C	Tetrachloroethylene	0.40	0.42	0.36	0.34	0.54	0.32
28		cis-1,3-Dichloropropene	0.17	0.30	0.07	0.21	0.90	0.13
29		trans-1,3-Dichloropropene	0.10	0.17	0.03	0.28	0.57	0.04
30		p-Dichlorobenzene	0.96	0.90	0.69	0.64	0.88	0.66

に反映されるだろう。逆に、偶発的事象により VOCs 濃度が平常時より著しく低くなることは、発生源が VOCs の排出を一時的に停止させる可能性は考えられるが、ほとんどないであろう。したがって、24h 法では偶発的な事象による著しい高濃度サンプルが含まれる可能性はあるが、逆に極低濃度サンプルが含まれるケースは極めて稀であり、結果として年平均値が押し上げられる場合が多い。このため、A 群の多くでは 24h 法による年平均値は 1w 法より高くなったのであろう。

一例として、ベンゼンの濃度変化を Fig. 2-4 (a)に示す。2006 年 1 月の 24h 法による測定値が突出して高く、2005 年度の年平均値はこの値の影響を受けている。2006 年 2 月の値も 24h 法では高く、採取期間が重なっていた 1w 法にもその影響が若干見られるが、24h 法に比べると小さい。ベンゼンは群馬県内では主として自動車から排出され、通常より数倍の高濃度事象が一週間連続する可能性は低いと考えられる。このため、1w 法では濃度がある程度平均化されたのであろう。その他の芳香族系物質と 1,3-ブタジエンもベンゼンと同様の挙動を示している。Fig. 2-3 でこれらの物質の 2005 年度における  $DF_A$  の絶対値が 2004 年度より大きくなっているのはそのためである。芳香族化合物の中でトルエン(No. 7)だけは  $DF_A$  の絶対値が小さいが、これは平常時でも環境中濃度が他の物質より数倍高い

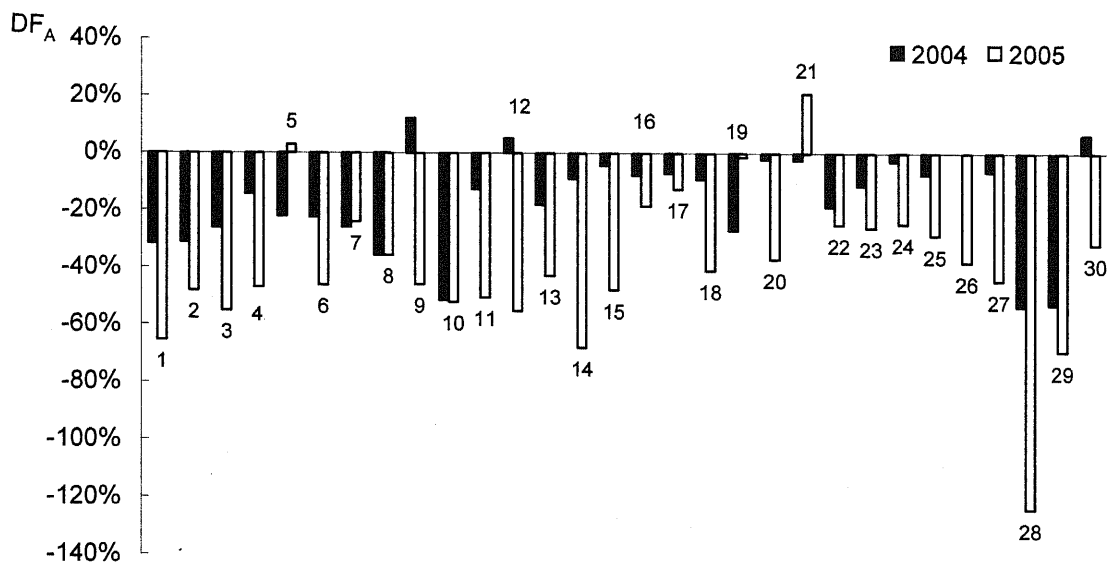


Fig. 2-3 Deviations between  $M_{1w}$  and  $MA_{24h}$  in 2004 and 2005. Numbers in the figure correspond to the numbers in Table 2-8.

ため、濃度変化の割合としては小さくなったと考えられる。

これに対して、B 群の物質は環境中での濃度変動が小さく、 $DF_A$  の絶対値も比較的小さい。B 群の 24h 法による測定値の変動係数は、2004 および 2005 年度ともに A 群より有意 ( $p < 0.05$ ) に小さく、2005 年度の  $DF_A$  の絶対値も有意 ( $p < 0.05$ ) に小さかった。一例として、Fig. 2-4 (b) に CFC12 の濃度変動を示す。24h 法と 1w 法での測定値はほぼ同じ挙動を示した。このように B 群の物質では、突発的な高濃度が観測される可能性は低く、年平均値はサンプリング期間の影響をほとんど受けないと考えられた。

$DF_A$  の絶対値が最も大きかったのは、1,3-ジクロロプロペン (No. 28, 29) であった。これらは主として土壌燻蒸剤として用いられているが、排出実態の詳細が不明であるため、ここでは C 群に分類した。cis-1,3-ジクロロプロペンの濃度変化を Fig. 2-4 (c) に示す。通常では定量下限値付近の濃度だが、4 月の濃度が突出して高いという特徴がある。サンプリング地点の周辺はヤマトイモの産地でもあり、5 月初旬の植え付け前には 1,3-ジクロロプロペンを含む土壌燻蒸剤を散布し、畑を消毒する。その時期と高濃度時期が一致するため、高濃度の原因は、周辺畑への農薬散布と考えられる。土壌燻蒸剤という用途から、畑からの 1,3-ジクロロプロペンの揮散は比較的長期間継続すると考えられ、仮に 4 月に 1w 法によるサンプリングを行っていれば、高濃度の値が得られた可能性が高い。 $DF_A$  の絶対値が大きかったのは、今回 1w 法で 4 月のサンプリングをしていなかったことが一因であろう。年間のある一時期だけ高濃度となる日が継続するような特殊な物質については、1w 法の年 4 回のサンプリングでは、実態を年平均値に完全には反映できない可能性がある。

### 3.3. 年平均値の計算方法による違い

算術平均はデータが正規分布する場合に代表値としての意味を持ち、前述したベンゼンの例のように、特異的に高い測定値があるとその代表性が損なわれる。一般的に A 群のように発生源が存在し、その影響を受ける物質の大気中濃度は、対数正規分布する場合が多く (中嶋・近藤、1998 ; 星ら、2002 a)、幾何平均値あるいは中央値の方が代表性があ

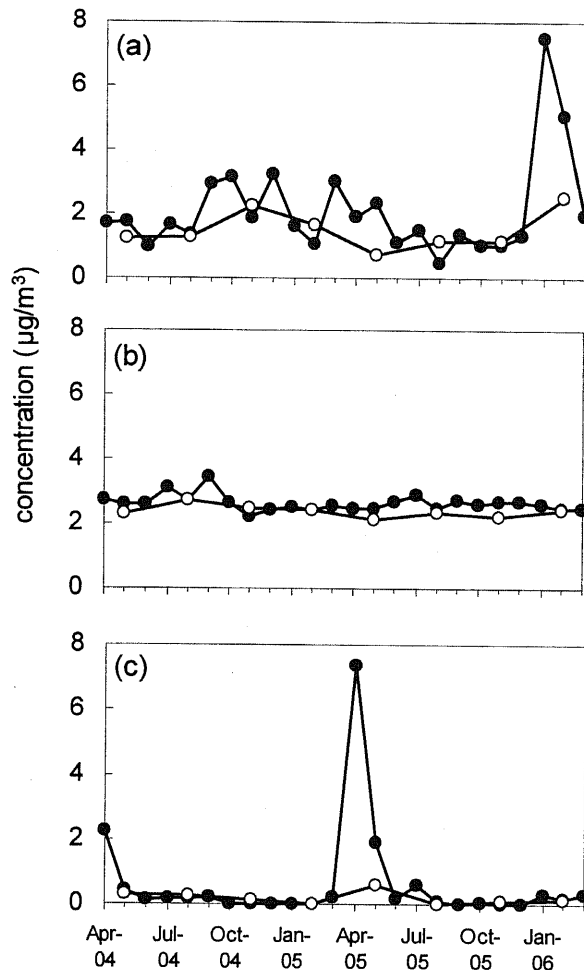


Fig. 2-4 Variations in benzene concentration; (a), CFC-12; (b) and cis-1,3-dichloropropene; (c) in ambient air. ●: 24h method; ○: 1w method.

ると考えられる。

一方、1w法による測定値はFig. 2-4からもわかるように、特異的な高濃度はない。Fig. 2-4には3物質の例しか示されていないが、他の測定対象としたほとんどの物質について同様の結果が得られている。厳密には1w法によるデータも対数正規分布に従うと考えられる（データ数が少ないため、今回の結果から全体の分布を求めることは困難であった）が、一週間という採取期間は一過性の高濃度事象による影響を排除し、結果としてデータの分布が24h法と比較して正規分布に近づくと推察される。したがって、1w法による4個の測定値を算術平均して年平均値を求める手法は、その代表性が24h法に比べて損なわれにくいと考えられる。

本研究においては、幾何平均値と中央値はほぼ同じ値であったため、ここでは幾何平均値についてのみ考察する。Table 2-8 および Fig. 2-3 から、一過性の高濃度の影響が顕著に見られた2005年度のデータについて、 $MA_{24h}$  および  $MG_{24h}$  と  $M_{1w}$  との差(それぞれ  $DF_A$  および  $DF_G$ )を Fig. 2-5 に示した。ここで、 $DF_G$  は(1)式の  $MA_{24h}$  を  $MG_{24h}$  に置き換えて計算したものである。多くの物質、特にA群に属する物質(No. 1~15)においては、幾何平均値  $MG_{24h}$  は算術平均値  $MA_{24h}$  と比較して  $M_{1w}$  によく一致している。これは2005年度に

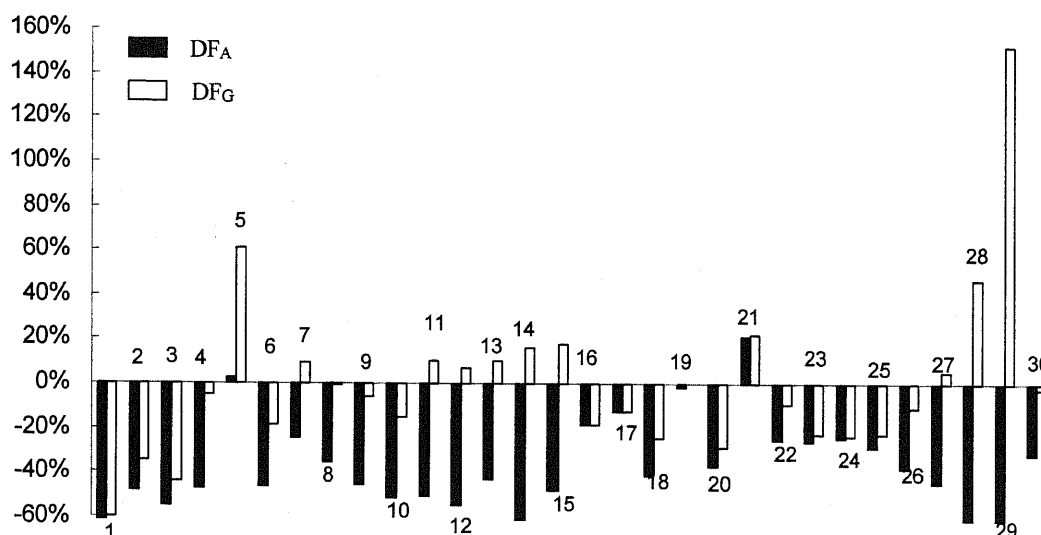


Fig. 2-5 Comparisons of DFA and DFG in 2005. Numbers in the figure correspond to the numbers in Table 2-8.

1、2 回観測された高濃度事象（多くは 2006 年 1、2 月）による年平均値への影響が、幾何平均を計算することで緩和されたことを示している。B 群の物質(No. 16～23)については、元々の濃度変動が小さいため、MA<sub>24h</sub>と MG<sub>24h</sub>の差は小さかった。

一方で、1,3-ジクロロプロペンについては、4 月以外の測定値が定量下限値付近あるいは以下であったため、MG<sub>24h</sub>は結果として定量下限値以下となってしまう、DFG は極めて大きな値となった。また、A 群に分類された物質でも、HCFC22 (No. 1)やトリクロロエチレン(No. 5)など、一部については、DFG の絶対値が大きなものもあった。こうした物質の詳細な排出形態を今回の研究では明らかにできなかったが、近傍に発生源がある A 群の物質であっても、例外的挙動を示す物質が存在する可能性が示唆された。

以上のように、一部例外的挙動を示す物質が存在するものの、多くの物質においては MG<sub>24h</sub>と M<sub>1w</sub>は良い一致が見られた。したがって、24h 法での測定値は幾何平均値を計算することによって、1w 法とのデータの整合性がとれ、測定値(年平均値)の継続性はほぼ保たれると考えられる。また、環境中で対数正規分布する物質の幾何平均値と 1w 法から計算した年平均値が一致したことは、前節で姫野ら(2003)が提唱した 1w 法は、より実情に近い年平均値を求めることができる、ということを示している。

#### 4. まとめ

比較的小規模な発生源であっても、排出される物質によっては長期間曝露されることによる発生源周辺住民の健康に影響が出る可能性がある。このリスクを評価するためには、まずより実情に近い対象物質の大気中年平均濃度を知る必要がある。そのための一つの方法として長期間採取が有力視されている。そこで本章では VOCs を対象に、現在広く用いられているキャニスター採取-GC/MS 法で一週間連続採取について検討した。その結果、0.5 ml/min という極低流量で大気を吸引すれば、現状の 24 時間採取法とほぼ同じ装置で同等の精度での分析が可能であることが明らかになった。



さらに実際のフィールドにおいて 24h 法で 1 回/月および 1w 法で 1 回/3 ヶ月の頻度で試料採取した 48 種の VOCs の年平均値を比較した。2004 および 2005 年度ともに年平均値が定量下限値以上であった 30 物質について、24h 法から求めた年平均値は 1w 法から求めた年平均値より 1 ～ 1.5 倍高い値であった。両方法による平均値の差が大きくなる主原因は、24h 法において 1 年 12 回の測定値のうち、1 ないし 2 回の高濃度サンプルの影響であった。年間を通じて濃度変動が少ない物質においては、両採取法による年平均値は概ね一致した。24h 法で採取した 12 個の測定値の幾何平均値を算出すると、多くの物質において 1w 法による年平均値とほぼ一致した。一般的に対数正規分布する物質の場合（VOCs はこれに該当する）は幾何平均値の方が、算術平均値より代表性があることから、1w 法がより実情に近い年平均値を求めることができると考えられた。

また、モニタリングデータの継続性の観点からは、現状で得られている 24h 法での測定値の幾何平均値を求めることによって、1w 法とのデータの整合性は確保できると考えられる。しかしながら、1,3-ジクロロプロペンのように年間の一部期間だけだが、一過性ではない高濃度となる可能性がある物質では、幾何平均値あるいは 1w 法の年 4 回サンプリングによる年平均値では実情を反映しきれないケースもありえることがわかった。したがって、新しくモニタリングを開始する地点では、いきなり 1w 法で年 4 回のサンプリングから年平均値の評価をするのではなく、最初は測定頻度を多くするなどして、その地点における対象物質の挙動を十分に把握しておく必要がある。その上で 1w 法を採用すれば、採取日の偶然による測定誤差が減少し、実情に近い長期間の平均的な VOCs 濃度を知ることができるであろう。これによって、VOCs による住民の健康リスクをより正確に見積もることが可能になることから、一週間採取法は VOCs による住民の健康リスク低減のための必要な対策を講じるにあたり、有力な手段となるであろう。

# 第3章 長期間採取法による揮発性有機化合物の発生源周辺調査

## 1. はじめに

化学物質排出把握管理促進法（以下、PRTR 法）が 1999 年に公布され、化学物質がどの程度環境中に放出されているかを事業者は届け出ることになった。この制度はそれから 3 年後の 2002 年から本格的に実施され、各事業者から排出データが提出された。

これらのデータを集計した結果、化学物質が環境へ放出される先は、圧倒的に大気が多く、物質では揮発性有機化合物(VOCs)が多かった。河川等、水環境への化学物質の排出は、水質汚濁防止法等で厳しく規制されていることに加え、その管理や処理が比較的容易である。一方、ガス状となった化学物質はその管理および処理が極めて困難であり、ごく一部の物質を除けば規制もない。このため、現状では化学物質の非意図的な揮散も含め、相当量の化学物質が大気へ実際に放出されていることは間違いない。群馬県には全国的にもトルエン、ジクロロメタンの排出量が上位である事業所が存在し、その周辺地域における大気環境の悪化、ひいては住民への将来にわたる健康影響が懸念される。

健康影響としては急性毒性と慢性毒性が考えられ、急性毒性を考える場合には最高濃度が問題となる。しかしながら、ここで取り扱う物質においては、急性毒性を示す濃度は通常的环境濃度より 3 桁以上高いため、急性毒性を考慮する必要性はほとんどない。したがって、ここでは発がん性などの低濃度長期間曝露による慢性毒性を取り扱う。この場合、住民の健康リスクを評価するためには、最高濃度ではなく平均的な大気中濃度を知る必要がある。その手法については既に第 2 章で確立した。本章ではその手法を利用して群馬県内で VOCs 排出量の多い 5 ヶ所の事業所周辺において 2 年間大気中 VOCs の濃度測定を行った。さらにそれら事業所に工場拡散シミュレーションを簡易的に試み、実測値との比較を行った。シミュレーション結果と実測定を組み合わせることにより、群馬県内でのミクロスケールの汚染を解明し、効率的な VOCs 濃度監視について、提言した。

## 2. 方法

Table 3-1 Primary VOCs emissions in Gunma.  
(source: Pollutant Release and Transfer Register in 2003)

Rank	Compound name	Discharge (t/year)	Ratio	Accumulation ratio
1	Toluene	4337	50%	50%
2	Xylene	1414	16%	66%
3	Dichloromethane	1169	13%	80%
4	Ethylbenzene	389	4%	84%
5	Trichloroethylene	388	4%	89%
6	Methyl chloride	370	4%	93%
7	N,N-Dimethylformamide	177	2%	95%
8	Tetrachloroethylene	84	1%	96%
9	Styrene	57	1%	97%
10	HCFC-141b	46	1%	97%

### 2.1. 測定対象物質

PRTR 制度による 2002 年度届出データから、群馬県で大気中への排出量が多い上位 10 物質を排出量とともに Table 3-1 に示す。累積割合の数字が若干合わないのは、小数点以下の数値処理によるものである。上位 10 物質で大気への化学物質全排出量の 97 %に達し、これらの物質だけで、群馬県における大気中への化学物質の排出はほぼ把握できる。7 位の N,N-ジメチ

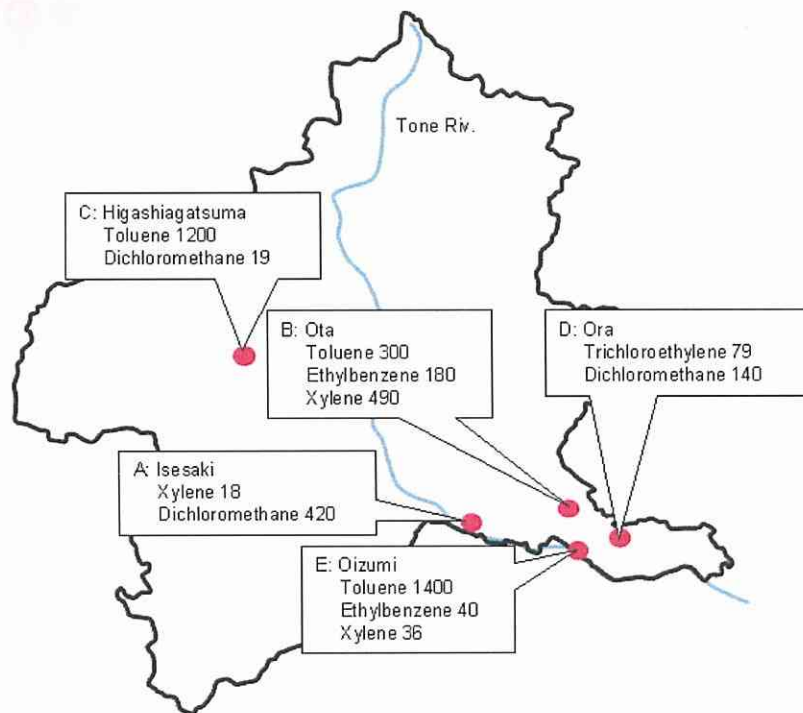


Fig. 3-1 Locations of emission source compound name and discharge (t / year).

ルホルムアミド以外は全て VOCs であり、一斉分析が可能である。調査対象は上位 5 物質（全排出量のおよそ 90 %に相当）とし、それらの物質の排出量が多い 5 事業所を選定し、その周辺で調査を行った。測定対象物質のうち、キシレンは 3 種の異性体を持つが、PRTR 届出では一括してキシレンと表記されており、特に異性体の区別をしていない。そこで、本報告でもキシレンは 3 種の異性体の合算値で取り扱うこととした。

前述したように、本章では長期間低濃度曝露による発生源周辺住民の健康影響が最大の関心事である。したがって、発生源周辺の平均的な濃度に関心があるため、サンプリングは一週間連続測定法を用いた。採取および分析方法第 2 章で詳細に述べたので、ここでは省略する。調査回数は 5、8、11、2 月の年 4 回とし、2004 および 2005 年度の 2 年間測定を行った。

## 2.2. 調査地点の概要

調査対象とした事業所を使用物質および排出量とともに Fig. 3-1 に示した。VOCs の排出量は第 1 章で述べたように県南東部が多く、今回の調査地点も C 地点以外は県の南東部に位置する。この地域では調査対象事業所の他にも多数の固定排出源が存在するが、今回はその詳細までは把握していない。以下に、各地点について概略を述べる。

A：伊勢崎市八斗島工業団地内。周辺はほとんどが工場である。南～南西にかけては工場を挟んで利根川が流れているため、住宅は少ない。北～南東には比較的住宅が多く、最も近い住宅地は 300 m 程度離れている。2004 年度の調査地点は事業所から北東約 500 m 離れた公民館。2005 年度は東約 250 m にある公園内テニスコートに移動した。

- B：太田市、市役所南約 1 km。周辺は工場、商店、住宅が入り混じって市街地を構成している。調査地点は事業所の北西、道路を挟んで隣接する市の勤労青少年ホーム 2F ベランダ。
- C：東吾妻町（調査当時は吾妻町）。この地点はトルエン排出事業所が対象であるが、西南西約 1 km に量はわずかなものの、ジクロロメタン排出事業所がある。いずれの事業所も北側は吾妻川で、川の対岸は町の中心部となっており、住宅地等が広がっている。南側は山で、森林が迫っている。川に沿って東西の平地に田畑があり、その中に民家が散在している。調査地点はトルエン排出事業所の西約 300 m、ジクロロメタン排出事業所の東北東約 700 m にある町民体育館。2005 年度は体育館から南東約 300 m の民家敷地内地点を追加した。
- D：邑楽町、町役場から南南西へ約 2 km。周囲は田畑が主で、その中に民家が散在している。どの方向にも障害となる地形はなく平らである。周辺人口は C より多い。2004 年度の調査地点は事業所の東約 400 m にある町民体育館屋上。2005 年度は事業所西側の道路を挟んで隣接する邑楽ポンプ場へ移動。
- E：大泉町大利根工業団地内。工業団地の北端にあるため、北側は住宅密集地である。その他の方角は工場および田畑に民家が散在している。調査地点は事業所北北西約 100 m の民家敷地内である。

### 2.3. 周辺環境影響予測モデル

大気汚染発生源の周辺環境影響モデルは多数存在するが、その多くが主として SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> を対象とした大気拡散モデルである。こうした発生源と VOCs の発生源では排出口の高さが大きく異なる。例えば、火力発電所などの煙突は 100 m 級であるのに対し、今回対象としている発生源は、排出口は高くとも 10～20 m 程度、場合によっては明確な排出口すらなく、建屋の窓からの排出といったケースも多々ある。こうした発生源では、周辺の建屋の影響を無視することはできず、従来の大気拡散モデルの適用は困難である。

こうした低い位置からの排出源に対応した大気拡散モデルが、経済産業省により開発され METI-LIS として、一般に普及している（河内ら、2001）。METI-LIS は定期的に Version up されており、本研究においては、METI-LIS Ver. 3.00 を用いた。このモデルは排出口の状況や濃度予測期間など細かい設定が可能である。ただし、今回は事業所周辺でのおおまかな年平均濃度を予測することが主目的であるため、以下に示すとおり条件はある程度固定させた。

- ① 気象条件は 2003 年のアメダス年報（気象庁）から最寄りのアメダス局のデータを使用した（年報 CD-ROM から直接読み込み可能）。
- ② 施設の稼働パターンは年間終日稼働とし、年間排出量を均等配分した。
- ③ 排出口は各事業所敷地中心付近、高さは 5 m。ただし、現地調査で明らかに排出口が認められた場合は、メイン排出口の位置および高さを設定。いずれの場合でも排出口は 1ヶ所とした。
- ④ 濃度予測地点は地上 1.5 m。
- ⑤ 事業所内の建屋高さは、目視により 10～20 m とした。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 濃度の年平均値

2004 および 2005 年度の各地点における平均濃度を物質別に Fig. 3-2 に示す。なお、自動車排ガスの影響を見るために対象物質ではないが、ベンゼン濃度も並記した。

##### 3.1.1. 伊勢崎

ジクロロメタンおよびキシレンの排出源が確認されている。ジクロロメタンについて、2004 年の濃度は他の地点とそれほど変わらない濃度であった。測定地点が排出源から 500 m 程度離れているのがその理由と考えられたため、2005 年度に排出源から 250 m の地点に測定点を移動させたところ、高濃度が観測された。距離による減衰がかなり大きい事に加え、バックグラウンド濃度もある程度高く、A 事業所の影響が明らかに及ぶ範囲は 500 m 以内と思われた。

キシレンについては 2004 年と 2005 年の濃度がほぼ同じであり、発生源からの距離には

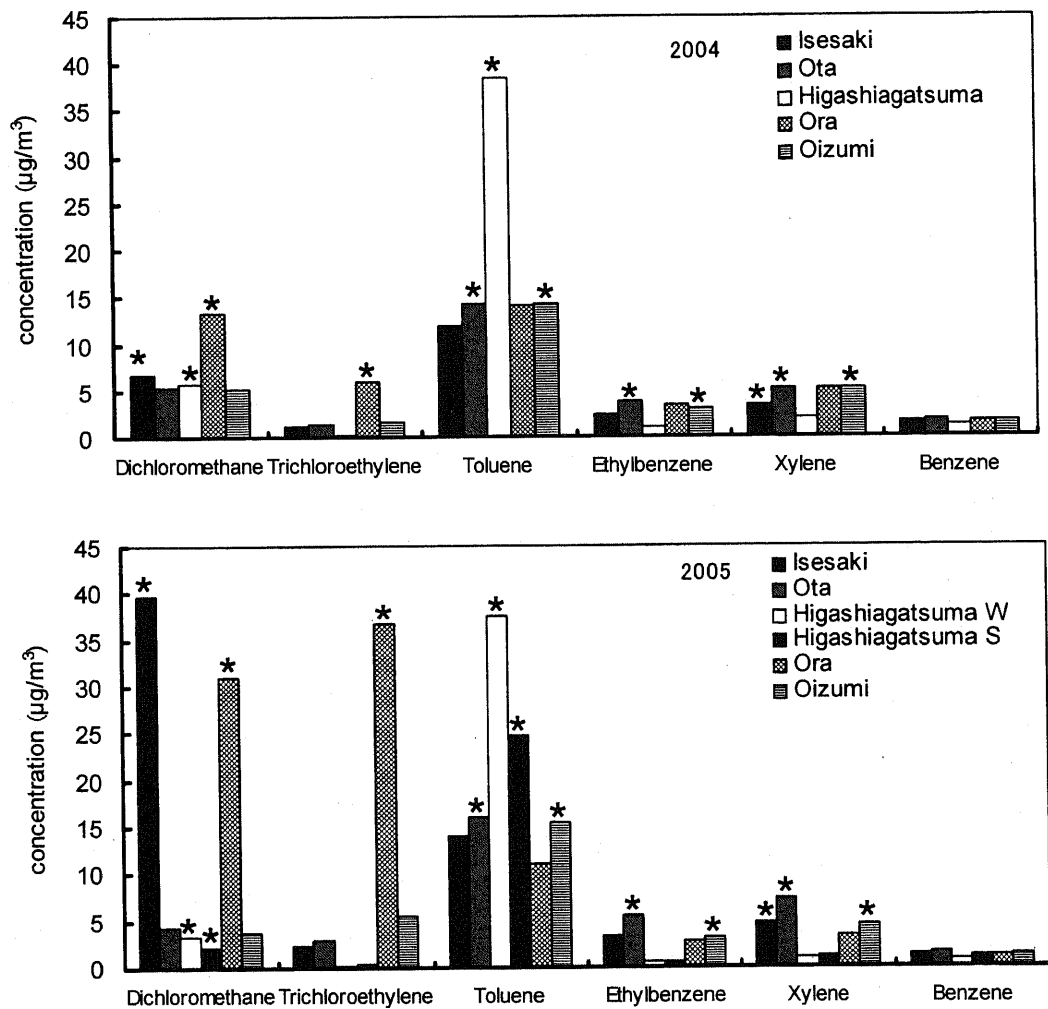


Fig. 3-2 Annual mean concentrations of VOCs in 2004 and 2005. Asterisks indicate known emission source.

関係が見られなかった。これはもともと A 事業所から排出量が少ないことに加え、他の事業所や自動車などからも排出されていることから、バックグラウンド濃度に A 事業所からの排出の影響が覆い隠されていると推測される。

### 3.1.2. 太田

トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンの排出があるが、いずれの物質も周辺環境に影響を及ぼしているとは言えなかった。測定地点は B 事業所の敷地境界には隣接しているものの、事業所の敷地が広大であり、ポイントソースである発生源の影響が敷地外には及びにくいものと思われる（立ち入り調査が困難であったため、正確なポイントソースは把握できていない）。加えて、対象とした芳香族化合物は自動車あるいは B 事業所以外からも発生していると考えられ、もともと人間活動が盛んな県東南部では、それらによるバックグラウンド濃度が高い（後述する）。このため伊勢崎と同様、特定の事業所からの排出が覆い隠されるという面もある。これはバックグラウンド濃度が低い東吾妻とは対照的である。

### 3.1.3. 東吾妻

トルエンの排出および、それとは別の事業所からジクロロメタンの排出がある。人間活動が低い地域であるため、排出が確認されていない物質の濃度は他の 4 地点と比較して極めて低い。したがって、排出事業所の影響はたとえその排出量が少なくても、周辺環境に現れやすい。ジクロロメタンの濃度が他の地点とほぼ同等であったのは、発生源の影響が現れたと考えられる。

トルエンについては排出量が極めて多く、明らかにその影響が出ており、他の 4 地点と比較しても 2 倍程度の濃度であった。そこで、2005 年度は 2004 年度測定地点である西側（東吾妻(W)）に加えて南側（東吾妻(S)）を追加した。その結果、西側よりは低いが、南側でも高濃度が観測され、高濃度のトルエンが事業所周辺大気に存在することが明らかになった。両地点は発生源からほぼ等距離であるにもかかわらず、西側より濃度が低かったのは、地形的なものに起因する諸条件が原因と考えられた。測定地点のすぐ北に吾妻川が東西に流れており、南側は山が迫っている。西側の測定地点は排出源より低地にあり、トルエンが溜まりやすいとも考えられる。一方、南側は発生源より高地にある。飯島ら(2006)はこれと極めて似た地形のフィールドで、カドミウム粒子の大気拡散シミュレーションを行い、高濃度地域は川の流れて東西方向に出現することを示した。これは、川の流れている方向に対して水平に風が吹きやすいためであろう。今回の測定では、対象が粒子ではなくガスであること、測定地点を代表する風向・風速データが入手できなかったことで推測の域を出ないが、地形的に考えて飯島ら(2006)の解析と同様、高濃度地域は吾妻川に沿って、すなわち東西に広がっている可能性が高い。東吾妻町の市街地は吾妻川対岸、事業所の北側 500 m 程度離れて広がっていることから、市街地でのトルエン濃度が東吾妻(W)地点より高くなる可能性は低いであろう。上記理由で東吾妻(W)は地形的に周辺環境としては最大値に近いと考えられ、ここでの濃度を実測すれば、周辺環境への影響はほぼ把握できるであろう。

### 3.1.4. 邑楽

ジクロロメタンおよびトリクロロエチレンのいずれも塩素系 VOCs の発生がある。これらの物質は自動車からの排出がないため、芳香族化合物と比較して相対的なバックグラウ

ンド濃度が低い。そのため、2004 年度でもある程度の発生源影響が見られている。2005 年度ではその影響をさらにはっきり見るために、採取地点を事業所から 100 m の地点に移動した結果、高濃度が確認された。発生源から数百 m 以内には、D 事業所の影響があると言えるだろう。

### 3.1.5. 大泉

トルエンの排出が極めて多く、その他エチルベンゼン、キシレンといった芳香族化合物の排出がある。トルエンを除く 2 物質については排出量が少ないことから、結果的には前述した太田と同様、バックグラウンド濃度に発生源の影響が覆い隠されていると考えられる。しかしながら、E 事業所は県下最大、全国でも指折りのトルエン排出源であるにもかかわらず、大気中濃度は県東南部の平均的な値である。本来なら、少なくとも東吾妻程度の高濃度は観測されるはずである。このことを確認するため、E 事業所に立ち入り調査した結果、トルエンをはじめとする有機溶剤の排出が漸減しており、トルエンでは届出時点の 1/10 以下になっていることが判明した。さらに、E 事業所は排ガスを燃焼処理しているが、PRTR 届出上は無処理で大気排出されるとしていた。つまり、実際の E 事業所からのトルエンの排出はさらにそれより少なく、どんなに多く見積もっても 80 t/year 程度であると推察された。さらに、この排ガス処理装置の排出口は約 20 m と高い位置に存在する。中西と井上(2005)は METI-LIS を用いて、5 m と 10 m の排出口から同量の排出量があった場合、排出口近傍地域での平均濃度は 10 m 排出口では 5 m 排出口のおよそ 1/4 以下になることを示している。このような要因が重なって、大泉におけるトルエン濃度は太田や邑楽といった近隣の地域とほぼ同等だったのであろう。ただし、排出口の位置が高いことから、拡散は起こりやすいため、周辺環境のバックグラウンド濃度を上昇させる可能性は否定できない。

## 3.2. 移動発生源による影響

対象物質のうち、トルエン、キシレン、エチルベンゼンについては移動発生源からも排出される。群馬県においては、移動発生源はほぼ 100 %自動車と考えられるため、本章では移動発生源＝自動車として取り扱う。また、自動車発生源の指標としてベンゼンを用い、ベンゼンは全て自動車由来と仮定する。

Fig. 3-3 は先の 3 物質についてベンゼンとの関係をプロットしたものである。濃度データは年平均値でなく、四半期に一度測定した生データを用いた。東吾妻については西側の測定地点の値を採用した。図中の直線は、両物質が全て自動車起源としたときの関係であり、星ら(2002 b)がトンネル実験によって求めた自動車からの排出係数を基に計算した。排出係数は走行パターンやディーゼル車の混在率などによって変化するので、厳密にはそのまま適用できないが、傾向の概略を見るには十分適用可能であると考えられる。

県東南部の 4 地点と東吾妻では明らかに異なる濃度分布をしている。東吾妻では固定発生源が存在しないエチルベンゼン、キシレンではほとんどが図の直線上に乗っており、これらの由来がほとんど全て自動車であることを示している。一方、トルエンはベンゼンとの相関が全く認められず、特定の固定発生源の影響が顕著に表れている。これは、東南部 4 地点全体ではトルエンとベンゼンに有意な相関( $p < 0.01$ )が見られるのと対照的である。東南部 4 地点の相関直線の傾きは Fig. 3-3 中の直線の傾きに近く、特定の固定発生源の影響

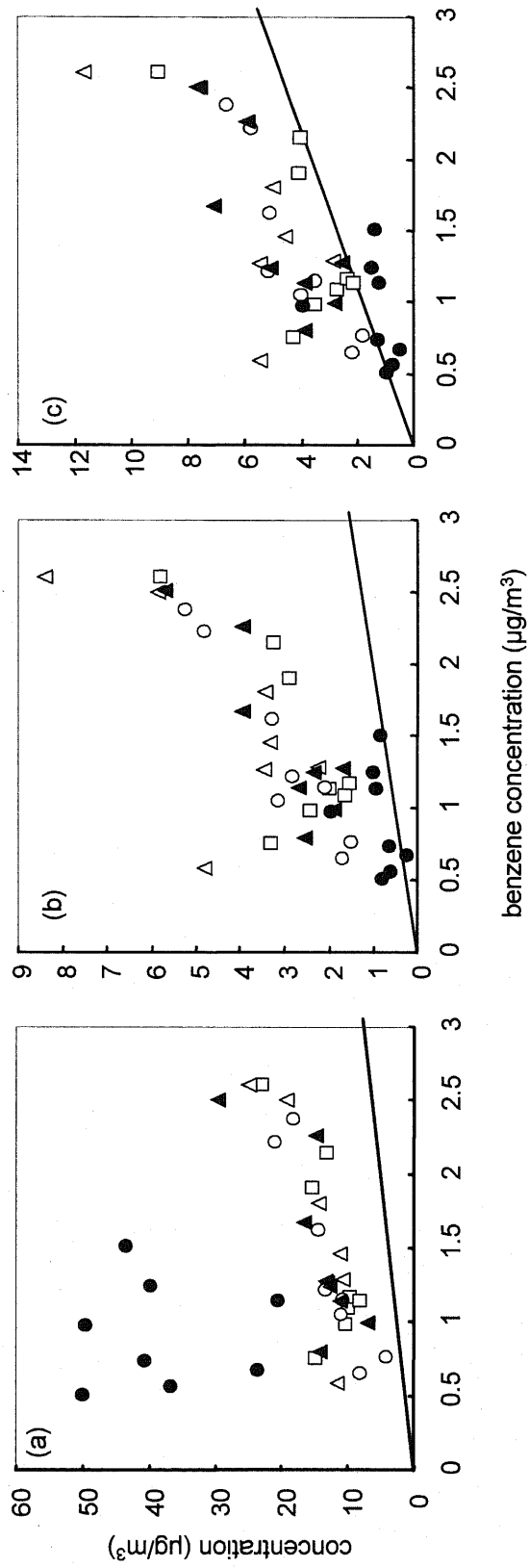


Fig. 3-3 Relationship between benzene and toluene concentrations (a), ethylbenzene (b) and xylene (c). Solid lines indicate the relationship values if all these compounds were emitted from automobiles.  
 □: Iisesaki, △: Ota, ●: Higashiagatsuma, ○: Ora, ▲: Oizumi



ではなく、自動車の影響に種々の固定発生源（対象事業所以外からの排出も含む）によるバックグラウンド濃度の上昇分が上乘せされたと考えられる。エチルベンゼンおよびキシレンについても県東南部4地点はトルエンと類似の分布を示している。ただし、太田についてはベンゼンとの相関は有意でなく、前項でははっきり見えなかった固定発生源の影響が示唆された。

これらの物質とベンゼンとの相関は必ずしも自動車由来を示すものではなく、そのときの気象条件や大気の拡散状況を示している可能性がある点、測定地点の選び方によっては、固定発生源の明らかな影響が見られる可能性がある点には留意しておく必要がある。しかしながら、これらの3物質については県東南部のバックグラウンド濃度が高く、それに自動車の影響が上乘せされていると考えてほぼ差し支えないと思われる。群馬県内においてはこれら3物質の環境中濃度には、自動車排ガスが関与していることがわかった。

### 3.3. 実測値と予測値の比較

この調査では一週間連続採取法で年4回の測定を行っているため、測定地点周辺の対象物質の年平均値はある程度正確に求められていると考えられる。しかしながら、測定地点が各事業所に対して原則1地点であるため、事業所からの排出が周辺に及ぼす影響を完全には把握できていない。これを実測だけで行うことは、コストや人手の関係から困難である。そこで、これを補完するために、METI-LISを用いて発生源周辺における有害物質の濃度分布を推定した。

周囲にほとんど影響が認められなかった太田および特殊な地形で測定地点周辺の気象データが入手できなかった東吾妻を除く3地点において、代表的な排出物質についての濃度予測を行い、その結果をFig. 3-4（伊勢崎；ジクロロメタン）、Fig. 3-5（邑楽；トリクロロエチレン）およびFig. 3-6(a)（大泉；トルエン）に示した。いずれの結果も予測値が実測値を大きく上回った。大泉においては中西らも同様な濃度予測を行っているが、筆者の予測とほぼ同様の結果が報告されている（中西・岸本、2005）。

この食い違いはMETI-LIS自体によるものではなく、吉門ら(2006)が指摘しているように、発生源からの排出、あるいはその形態が正確に把握されていないことに起因すると推察される。大泉を例にとると、3.1.5.で述べたように、排出源の情報が実情と大幅に異なっている。PRTRの届出に際し、大気への排出については、排出量を直接把握している事業所はほとんどなく、多くの事業所は購入量から排出/移動先が明らかになっている量を差し引いて求めていると思われる。すなわち、不明分が全て大気排出としてカウントされており、大気への排出量が過大に見積もられている可能性が高い。また、周辺濃度の実測定時と利用可能な届出値は2年程度のタイムラグが存在することも考慮する必要がある。Fig. 3-7はA事業所のジクロロメタン、E事業所のトルエン排出量の変化を示したものである。E事業所の届出値は立ち入り検査を踏まえての数値と考えられる。TVOCの規制導入の効果あるいは企業努力の成果が現れたか、Fig. 3-7に示した他に多くの事業所において届出排出量の減少が目立った。このように、急激に届出値の変化が起こると、実測時の排出量の把握が不正確になる。2005年度以降は排出量の変化がほとんどなく、このタイムラグはほとんど問題にならないであろう。

前述したように、大泉E事業所の実測時におけるトルエン排出量は立ち入り調査の結

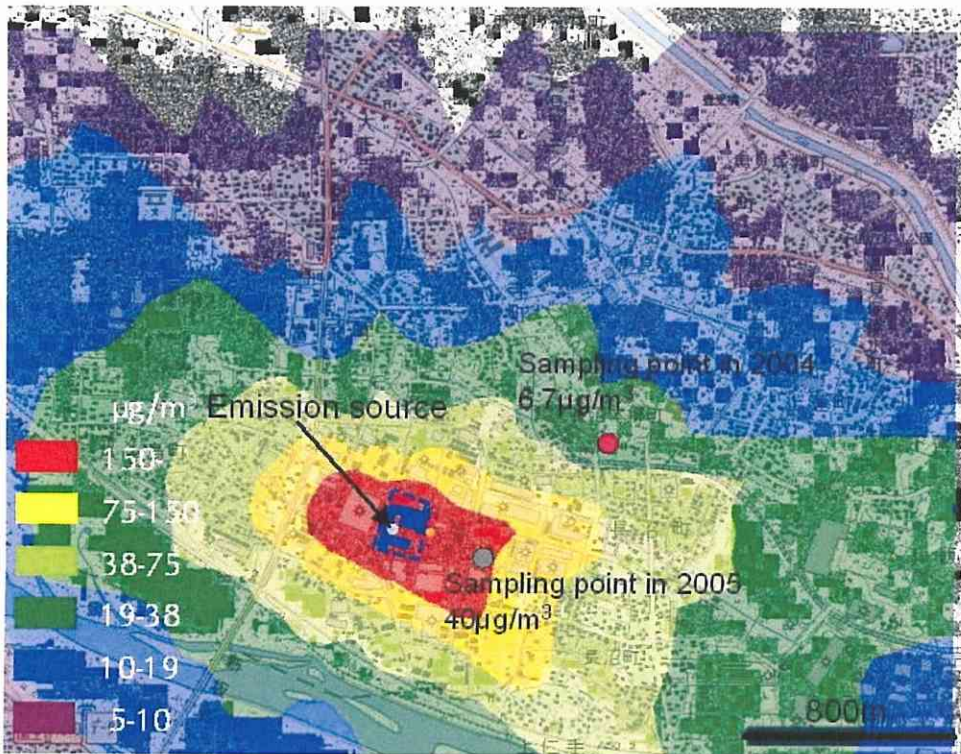


Fig. 3-4 Modeling of dichloromethane concentration in Iesak.  
Discharge: 420 t/year

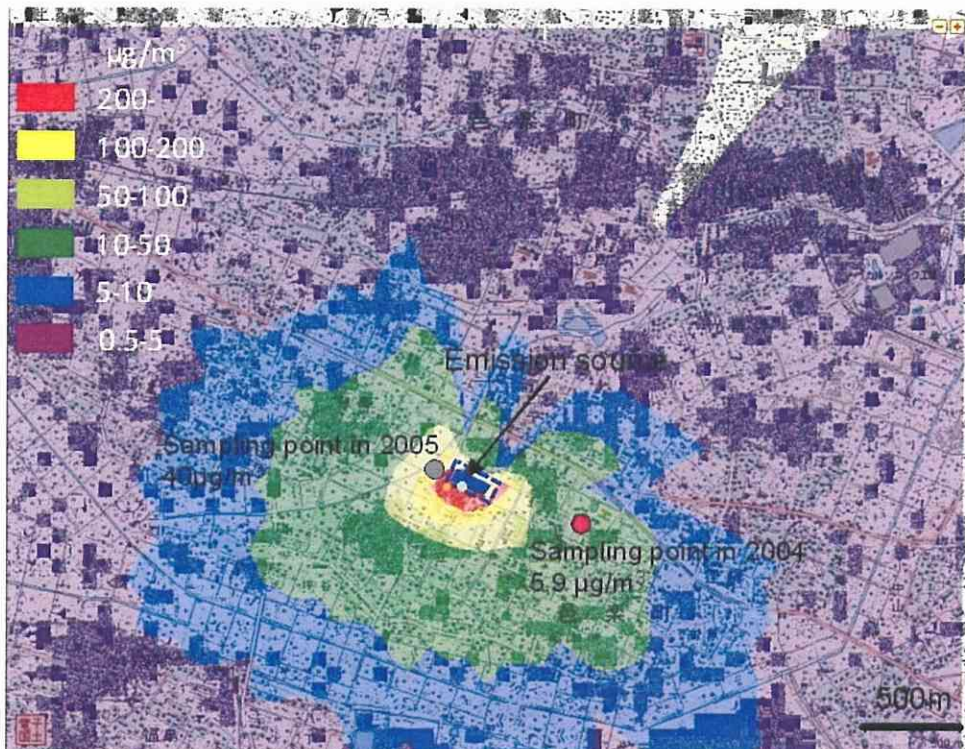


Fig. 3-5 Modeling of trichloroethylene concentration in Ora.  
Discharge: 79 t/year

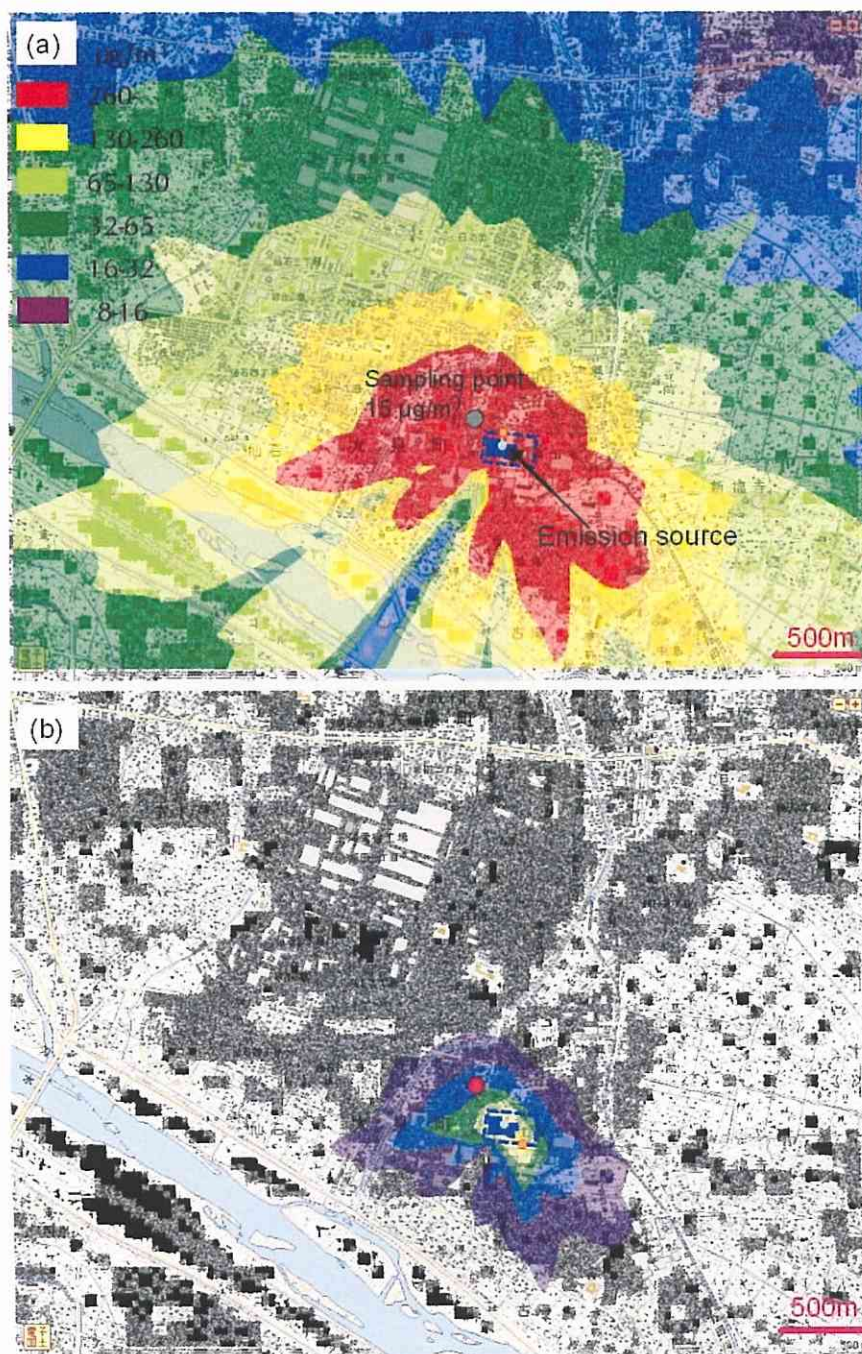


Fig. 3-6 Modeling of toluene concentration in Oizumi.  
Discharge (a): 1400 t/year, (b) 80 t/year

果、多くて 80 t/year と見積もられたため、排出量を 80 t/year として同様の濃度予測を行い、結果を Fig. 3-6 (b)に示した。この結果は実測値とかなり近い。E 事業所では排ガス処理装置の効果もあり、トルエンの排出量自体はさらに少ないと考えられること、バックグラウンド濃度をここでは考慮していないこと等、必ずしも実情に即したデータを利用できたわけではないが、立ち入り検査を行い、より正確な排出量を把握することで、十分実用に耐えうる予測が可能になることが示された。したがって、自治体が行う事業所への立ち入り

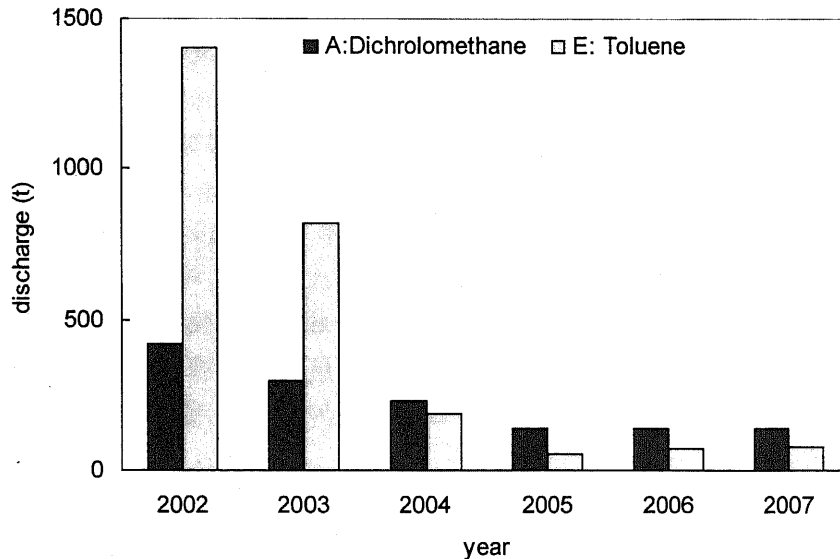


Fig. 3-7 Annual variations in reported PRTR values discharged from factories A and E .

調査は、こうした PRTR の観点からも実情を把握することに努めるべきである。これにより、VOCs 発生源周辺における VOCs 濃度予測がある程度正確に可能になり、必ずしも多地点を実測しなくても周辺環境濃度の把握ができる可能性がある。

### 3.4. 発生源周辺におけるリスク評価

ミクروسケールにおける大気汚染で最も重要なのは、その範囲における住民の健康被害の防止である。そこで、これらの発生源周辺におけるリスク評価を行った。ここで言うリスクは、本章の趣旨から発がんを含むヒトに対する直接的な健康影響をエンドポイントに考える。VOCs は大気化学的には光化学オキシダント(Dommen et al., 2002)や SPM (長谷川、2003) の原因物質とされているが、これによる間接影響はミクروسケールの大気汚染ではないため、ここでは考慮しない。

#### 3.4.1. トルエン

トルエンはヒトへの閾値のない発ガン性が確認されておらず (ないという証明も為されていない)、無毒性量(NOEL)が存在し、その値は 75 ~ 120 mg/m<sup>3</sup> とされている (中西・岸本、2005)。また、日本の室内環境濃度指針値は 260 µg/m<sup>3</sup> である。今回観測された濃度は最高であった東吾妻でも NOEL はもちろん、室内環境指針値よりも低かった。今回の測定は 1 週間という長期サンプリング結果を基に年平均値を求めたため、実情に近い年平均値と考えられる。瞬間的には指針値の 260 µg/m<sup>3</sup> を超える可能性を否定できないが、NOEL を超過するとは到底考えられず、長期間曝露を想定した健康リスクの面では問題はほとんどないと思われる。

中西と岸本(2005)は METI-LIS によるシミュレーションと同時に、E 事業所周辺のリスク評価を詳細に行っている。これによると、指針値の 260 µg/m<sup>3</sup> を参照値として考えた場合、約 6,800 人がそれ以上の濃度で曝露され、そのうち E 事業所の寄与分は約 4,300 人で

ある。Fig. 3-6 (a)で  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上である赤く塗られた地域が、発生源を中心に 1 km 以上にまで広がっており、人口密集地がそこに含まれていることから、この見積もりは妥当であると言える。しかしながら前述したように、排出量が実際より大幅に過大であったため、実際の E 事業所によるトルエンの影響は Fig. 3-6 (b)程度に止まる。赤色に塗られた地域は見られず、緑色以上に塗られた地域でもほとんどが工業団地内であり、E 事業所からのトルエンによるリスクの増加はほとんどないと考えられる。

C 事業所については、実排出量が E 事業所より多いと考えられるため、E 事業所周辺より高濃度地域が広がっていると考えられる。しかし、実測値から考えても通常住民が活動している地域の濃度が参照値である  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過する可能性は極めて低く、リスク上昇はほとんどないと思われる。しかし前述したように、この地区は地形が特殊なため濃度予測が困難であったことから、確認のため住民が多い吾妻川対岸でのトルエン濃度の実測を行うことが望ましい。

また、自動車の影響は 3.2. で述べたように、ある程度存在する。トルエンの指針値とベンゼンの環境基準値を比較すると、ベンゼンはトルエンのおおよそ  $1/80$  である。このことから、短絡的にベンゼンの毒性がトルエンの 80 倍という結論にはならないが、自動車から発生するトルエン、ベンゼン比は 3 : 1 程度であることを考えると、自動車影響を考える場合はトルエンよりベンゼンの方が人への健康リスクは遥かに大きいことは明白である。したがって、自動車によるトルエンのリスク上昇はベンゼンと比較してほぼ無視できる。

#### 3.4.2. キシレン・エチルベンゼン

キシレンについては国際がん研究機関(IRAC)の評価は 3 (ヒトに対する発がん性については分類できない) とされており、他の機関もほぼ同様の評価である。また、エチルベンゼンについては IRAC での評価は 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある物質) であるが、EPA では発がん性とは分類できずとし、発がんユニットリスクの設定もない。したがって、現時点ではトルエンと同様の評価をせざるを得ないが、NOAEL から判断すれば、トルエンと比較して若干毒性が高いものの、極端に毒性が高いという報告は見られなかった。したがって、排出量がトルエンより遥かに少ないこれら 2 物質によるリスクがトルエンのリスク以上になるとは考えにくい。群馬県下最大のキシレンおよびエチルベンゼンの排出は太田 B 事業所であるが、(バックグラウンド濃度を多少上昇させたとしても) その明らかな影響が実測値には反映されなかった事実は、それを支持している。

以上から判断すると、現状ではトルエンを含め、これら 3 物質に対する固定発生源への特別な対策は不要であると考えられる。ただし、エチルベンゼンについては発がん性に対する知見が新たに発見されれば、その評価は変わる可能性がある。

#### 3.4.3. ジクロロメタン・トリクロロエチレン

ジクロロメタンは IRAC での評価は 2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある物質) とされており、他の機関もほぼ同様の評価がなされている。EPA ではその発がんユニットリスクを  $4.7 \times 10^{-7} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  としている。ジクロロメタンの環境基準である  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  は NOAEL より大幅に低いが、EPA のユニットリスクから考えると、環境基準を満たしていても発がんリスクは  $10^{-5}$  を越える。しかし、その後の中西と井上(2005)の研究によれば、ジクロロメタンの発がんユニットリスクは  $1.5 \times 10^{-9} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  が適当であると報

告されている。ここでは、この中西らの提案によるユニットリスクを採用し、環境基準を満たしていればジクロロメタンによる健康リスクはほぼないと見なす。

群馬県内で排出量が最も多い伊勢崎 A 事業所周辺での予測結果は、Fig. 3-4 に示されるように、環境基準超過地域（赤く塗られた範囲）はほぼ事業所が位置する工業団地内に限られている。2005 年度実測値から判断すると、実際の超過範囲はそれより大幅に狭まると思われる。また、2004 年度の結果のように発生源から 500 m 程度離れるとその影響はほとんど見られない。これは、邑楽 D 事業所周辺でも同様の結果になっている。以上の点から、これらの事業所から排出されるジクロロメタンによるリスクは極めて小さいと考えられる。

ジクロロメタンと比較して、排出量が 1/3 程度で環境基準値が高い(200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )トリクロロエチレンについては、Fig. 3-5 からわかるように、そのリスク上昇をほとんど考慮する必要がないことは明白である。

#### 3.4.4. まとめ

このように、今回調査した事業所では、そこからの排出によるリスクの上昇はほぼ認められなかった。さらに、今回調査対象とした事業所から大気への VOCs の放出は、使用量自体を控える、あるいは排ガス処理装置を整備する等の理由により減少傾向にあることから、将来にわたっても住民の健康リスクの急激な上昇は考えにくい。

一方で、今回調査した以外の事業所においては VOCs の排出形態や周辺の人口密集度によっては、ある程度のリスクが生じている場所の存在を否定できない点に留意すべきである。そのような可能性のある場所では濃度予測を含めた効率的な実測調査が必要であろう。また、高リスクである範囲の人口が少なくても、その範囲に居住する人にとっては問題が大きい。そのような地点は限られていると考えられるため、個別に対応するなど、きめ細かい施策が必要である。

## 4. 結論

群馬県内で大気への放出が多いトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジクロロメタンおよびトリクロロエチレンの 5 物質について、その排出量が多い事業所周辺で調査を行った。観測された実測値と METI-LIS によるシミュレーションを併用し、これらの物質による周辺住民の健康リスクについて考察した。

シミュレーション結果は実測値よりもかなり過大に計算され、この主原因は PRTR による届出が、実際より多めになされていたためと推測された。一部の事業所に立ち入り、実際の排出量を調査し、その結果を用いて METI-LIS での濃度予測を行ったところ、実測値とある程度近い値が得られた。このことから、発生源の周辺濃度を把握するためには、正確な発生源の情報が必要であり、発生源事業所への立ち入り調査の重要性が確認された。シミュレーションによる濃度予測を利用すれば、対象とする発生源事業所の正確な大気汚染物質排出情報が担保されるという条件下では、周辺環境濃度の把握をするために必ずしも実測に頼る必要がないことがわかった。

今回調査対象とした事業所からの排出物質に起因する周辺住民の健康リスクの上昇は、シミュレーションおよび実測定結果の両方から判断して、ほとんどないと結論づけられた。しかしながら、今回とは別に人口密集地にある事業所など、特殊な事例では一部住民のり

スク上昇の可能性は否定できない。また、特殊な地形でかつ近傍での気象データが入手できない場合は、濃度予測が困難であるため、最低限の実測は必要となる。今後はこうした事業所の洗い出しとともに、シミュレーションと実測とを効率的に組み合わせることにより発生源周辺の住民への健康リスク拡大の防止に努めるべきである。

## 第二部 ローカルスケールの大気汚染

取り扱う物質は第一部同様、HAPs であるが、このスケールでの特徴は発生源を考えるにあたり、点ではなく線～面源となること、および一次排出だけでなく二次生成も考慮することの二点である。このスケールでの濃度予測モデルとしては（独）産業技術総合研究所が開発した曝露・リスク評価大気拡散モデル (AIST-ADMER)が有用である。しかし、本研究ではローカルスケールでの濃度予測はせずに、長期にわたるモニタリングデータから、一次排出のみの物質と一次排出および二次生成する物質の分布の違いについて考察した。

第4章では、一次排出のみが想定される9種のVOCsの濃度を群馬県内の一般的な5地点において継続的に測定し、群馬県内における濃度分布を把握した。点源による住民健康リスクの上昇は第3章で述べたようにほとんどなかったため、ここでは主たる発生源が線～面源であるベンゼンおよび1,3-ブタジエンについてリスク評価を行った。

第5章では、一次排出だけでなく、二次生成も起こるホルムアルデヒドについて、群馬県内の道路沿道（排出源）と郊外の発生源が存在しない地点で長期間モニタリングを行い、二次生成の影響について考察した。



## 第4章 一次排出を主とする大気汚染物質濃度分布

### ～群馬県内における VOCs 濃度分布～

#### 1. はじめに

第一部においては中小規模固定発生源周辺の VOCs の測定を行った。その結果、発生源周辺であっても周辺住民の健康リスクの上昇はほとんど見られなかった。したがって、ローカルスケールにおいて、固定発生源からの VOC によるヒトの健康リスクが大きく上昇する可能性は低いであろうことは十分予想される。しかしながら、移動発生源、すなわち道路沿道についてはその発生源が点ではなく、線あるいは面であるため、そこから発生する VOCs による周辺住民の健康リスク上昇は十分考えられる。道路沿道での汚染は一般的には道路端から 150 m 程度であり、厳密にはミクロスケールでの汚染になるかも知れない。しかしながら、市街地ではそうした道路が入り組んでいるため、汚染の範囲を考慮して本研究ではローカルスケールでの汚染に分類した。

また、VOCs はそれ自身の有害性の他に、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質といった、他の大気汚染物質の原因ともされており(Wakamatsu et al., 1996; 坂本, 2006; Geng et al., 2008)、このことを受けて 2004 年に VOCs の大気への排出抑制を盛り込んだ大気汚染防止法が改正された。このようなことから、ローカルスケールでの VOCs の分布あるいは挙動を知ることは重要である。本章においては、有害大気汚染物質の優先取組物質である 9 種の VOCs を対象に、主として長期間モニタリングを通しての VOCs の群馬県内における分布と挙動を解明し、あわせて道路沿道における VOCs によるリスク評価も行う。

#### 2. 調査方法

##### 2.1. 調査地点および期間

渋川市、沼田市、伊勢崎市、桐生市および安中市の 5 地点。これらの地点は VOCs に関して、群馬県内の市街地、工業地域、農村地域および一般住宅地域をある程度代表していると思われる。各地点の概要を以下に示す。前述したように、本章では試料の採取は一週間平均化採取法ではなく、24 時間採取を 1 回/月行った。測定期間は 1998 年 9 月～2002 年 3 月の 42 ヶ月間である。

渋川市：人口約 48,000 人。市中心部の水道配水池内に設置された一般大気汚染監視局（1998 年 9 月～2001 年 10 月）。周辺は住宅地で直接道路に面していないため、自動車の通行はほとんどない。南東方向に 2～4 km 離れて化学工場が数カ所ある。自動車排ガス局（2001 年 11 月～2002 年 3 月）。一般局から南南東に約 1 km 離れている。片側 2 車線の道路に面しているため、交通量は少なくないが、伊勢崎や桐生ほどではない（交通量データなし）。

沼田市：人口約 47,000 人。市中心部の沼田小学校校庭内に設置された一般大気汚染監視局。市の中心部であるが、主要道路から離れているため、自動車の走行は少なく、周囲には工場もない。

伊勢崎市：人口約 126,000 人。市街地にある茂呂小学校校庭内に設置された自動車排ガス局。幹線道路沿いにあり、自動車の通行は平日およそ 14,000 台/日、休日は平日

の7割程度である(群馬県、2001)。周囲には町工場が点在している。南約4 km および北東約1 km には工業団地があり、VOCsの発生源となっている。

桐生市：人口約116,000人。市街地にある東小学校校庭内に設置された一般大気汚染監視局(1998年9月～1999年10月)。幹線道路には面しておらず、自動車の交通量はそれほど多くない。周辺には町工場がいくつかある。東小学校から南に約2 km 離れた南小学校校庭内に設置された自動車排ガス局(1999年11月～2002年3月)。周囲の状況は幹線道路に面している点を除くと一般大気汚染監視局と同じである。この道路の交通量は平日およそ14,000台/日、休日は平日の9割程度である(群馬県、2001)。

安中市：人口約49,000人。郊外の桑畑の中に設置された一般大気汚染監視局。自動車の通行はほとんどないが、北約500 m に金属精錬工場がある。

## 2.2. 測定方法

分析方法については既に第2章で述べたので、本章では詳細な記述は省略する。本章ではVOCsの平均的な濃度分布を知ることも目的の一つであるが、濃度の季節的な変動やその範囲を知ることも重要な目的となる。したがって、第一部で用いた長期間採取法ではなく、24時間採取法で1回/月の方法を採用し、測定回数を増やす方法を採用した。ただし、平均濃度は第2章の結果を踏まえ、幾何平均とした。

予め洗浄、真空引きされたキャニスター(内容積6 L、Silico Can™、Restek製)に固定式のマスフローコントローラー(HEMMI製)を取り付け、約3 ml/minの流速で24時間連続的に大気試料を採取した。

この分析は精度管理上、トラベルブランクの測定および二重測定を行う必要があることがマニュアル(環境庁、1997)に書かれている。そこで、毎月任意の1地点において、同じ条件で2つのキャニスターで並行してサンプリングを行い、これを二重測定試料とした。二重測定した分析値が30%以上異なった場合は、原則として欠測扱いとした。ただし、その原因が明らかであった場合(例えば、片方のキャニスターでの採取量が極端に少ない等)には正常な片方の測定値の値を採用した。トラベルブランクについては、キャニスターの気密性が保たれていればブランク値を生ずるとは考えにくいため(安藤、

1997)、試料採取時にキャニスターの気密性を確認することで、トラベルブランク測定の代わりに操作ブランクを用いた。

試料採取の終了したキャニスターは20℃に保たれた部屋に一晩放置した後、希釈率が1.5倍となるような圧力まで加湿純窒素(99.9999%)で希釈し、分析試料とした。分析対象の物質およびそれらの検出、定量下限値をTable 4-1に示した。

Table 4-1 Target compounds with quantitative and detection limits.

Compound name	Quantitative	Detection
	limit	limit
Vinyl Chloride	0.01	0.004
1,3-Butadiene	0.03	0.01
Acrylonitrile	0.05	0.01
Dichloromethane	0.05	0.02
Chloroform	0.02	0.01
1,2-Dichloroethane	0.03	0.01
Benzene	0.04	0.01
Trichloroethylene	0.04	0.01
Tetrachloroethylene	0.03	0.01

(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 4-2 Mean concentrations of VOCs from September, 1998 to March 2002 in Gunma. N.D.: less than detection limits, tr: less than quantitative limits (beyond the detection limit).  
(unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Compound name		Shibukawa	Numata	Iseaki	Kiryu	Annaka
Vinyl Chloride	Mean	0.059	0.017	0.039	0.030	0.026
	Max.	0.71	0.23	0.21	0.76	0.10
	Min.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S.D.	0.16	0.047	0.047	0.11	0.022
1,3-Butadiene	Mean	0.14	0.14	0.22	0.22	0.10
	Max.	0.61	0.46	0.65	0.99	0.91
	Min.	tr	0.049	N.D.	N.D.	N.D.
	S.D.	0.11	0.092	0.15	0.19	0.14
Acrylonitrile	Mean	0.08	tr	tr	tr	0.06
	Max.	0.68	0.40	0.23	0.30	1.0
	Min.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S.D.	0.16	0.081	0.060	0.064	0.17
Dichloromethane	Mean	1.6	1.3	4.9	3.6	1.8
	Max.	6.7	4.3	56	25	6.5
	Min.	0.17	0.18	0.42	0.61	0.30
	S.D.	1.8	1.2	15	4.5	1.6
Chloroform	Mean	0.12	0.08	0.11	0.16	0.10
	Max.	0.40	0.22	0.26	0.35	0.26
	Min.	N.D.	N.D.	N.D.	0.055	0.020
	S.D.	0.069	0.043	0.055	0.075	0.050
1,2-Dichloroethane	Mean	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07
	Max.	0.20	0.16	0.26	1.8	0.32
	Min.	tr	tr	tr	N.D.	N.D.
	S.D.	0.039	0.026	0.040	0.27	0.055
Benzene	Mean	1.5	1.3	2.5	2.2	1.5
	Max.	3.5	3.5	6.1	6.6	3.7
	Min.	0.35	0.27	1.1	0.86	0.59
	S.D.	0.74	0.68	1.2	1.2	0.65
Trichloroethylene	Mean	0.33	0.14	0.84	0.85	0.58
	Max.	2.5	2.1	5.7	14	3.4
	Min.	N.D.	N.D.	0.10	0.061	0.074
	S.D.	0.55	0.41	1.2	2.6	0.72
Tetrachloroethylene	Mean	0.25	0.12	0.37	0.33	0.34
	Max.	1.1	0.57	1.4	5.0	2.1
	Min.	tr	N.D.	0.093	tr	0.084
	S.D.	0.28	0.13	0.34	0.95	0.33

### 3. 調査結果

#### 3.1. 測定結果の概要

各地点における測定期間を通しての最大値、最小値および幾何平均値（以下、単に平均値とする）を標準偏差とともに Table 4-2 に示した。平均値および標準偏差の算出に当たっては検出下限値未満の値は検出下限値の 1/2、検出下限値以上定量下限値未満の値は得られた値をそのまま使用した。測定対象とした 9 種の VOCs の由来について、ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは主として自動車から、その他の 7 物質は工場等の固定発生源からと考えられる。Table 4-2 に示したとおり、ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは道路沿道である伊勢崎および桐生（途中から道路沿道へ測定地点が移動した）で高い値となっている。渋川における塩化ビニルや伊勢崎におけるジクロロメタンのように、固定発生源の周辺では他の地域と比較して高濃度が観測されている。各地域間で比較すると、人口が少なく工業もほとんど発達していない沼田は、1,3-ブタジエンを除く全て物質について、平均濃度が 5 地点中最低であった。各物質の濃度変動については次項以降で詳細に述べるが、総じ

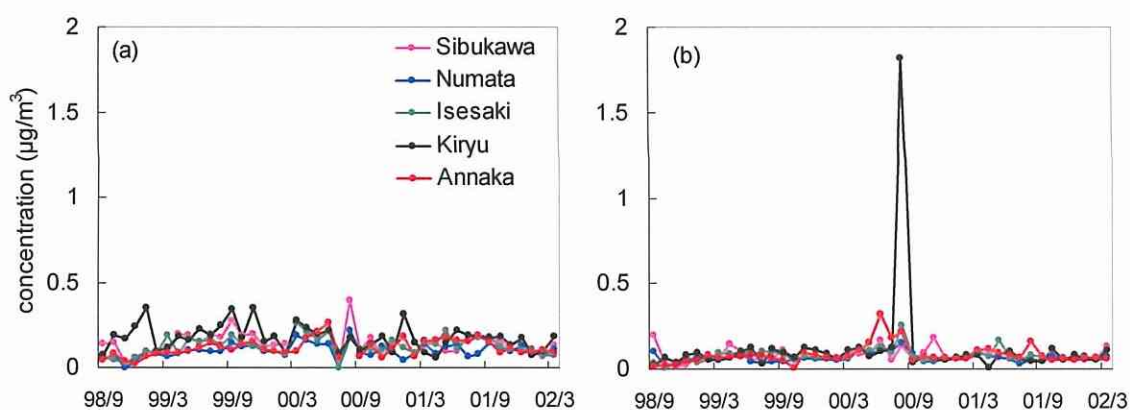


Fig. 4-1 Temporal change in concentrations of chloroform (a) and 1,2-dichloroethane (b) in Gunma from September, 1998 to March, 2002.

て VOCs 濃度はその地域の特徴を反映していた。

### 3.2. 物質ごとの挙動

各物質の排出量については特に断りのない限り PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 届出システムに基づいて群馬県が集計した 2002 年のデータを参考にして、以降の議論を進める。

#### 3.2.1. クロロホルム・1,2-ジクロロエタン

濃度の推移を Fig. 4-1 (a), (b)に示した。この 2 物質については常時低濃度で推移していた。県内の排出源はクロロホルムは高崎に 1ヶ所、微量の大気への排出があるのみで、1,2-ジクロロエタンについてはほとんどが下水処理場から水系への排出（クロロホルムの大気排出量より少ない）であり、大気への排出事業所は存在していない。また、用途が限定的であり、PRTR 届出外の排出は大学や研究所などの微量使用事業所がほとんどである。発生源が県内に存在せず、地域間の差もないことから、群馬県外部からの影響も受けていないと考えられる。これらの濃度はほぼ群馬県のバックグラウンドと思われる。

桐生において 1,2-ジクロロエタンが通常の 10 倍以上の濃度で観測されたが、この原因を特定することはできなかった。しかし、このような値は 42 ヶ月間の測定期間を通して 1 度だけであったことから、分析ミスを含む特殊な状況下での値であったと考えられる。今回のこのデータに関しては、測定値全体を考察するに当たって異常値として除くことが適当（三好・巻出、2001）であろう。VOCs 分析においてはこうしたデータが稀に存在するが、それを一律に異常値として処理するのが好ましくないことは当然である。

ほぼ同じ発生源の状況でもクロロホルムの濃度の方が若干高い。吉門ら(2006)はクロロホルムは未把握の発生源あるいは生成が相当量ある可能性を指摘しているが、その一因として、クロロホルムが水道水の副生成物であるトリハロメタンの主要物質として、広く環境中に存在することが関係しているかも知れない。極端な例では循環浴槽システムを用いた浴室中のクロロホルムは  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  にも達することが報告されている（長谷川ら、2009）。こうした目に見にくい発生源がクロロホルムのバックグラウンド濃度に影響を与えている可能性も否定できない。

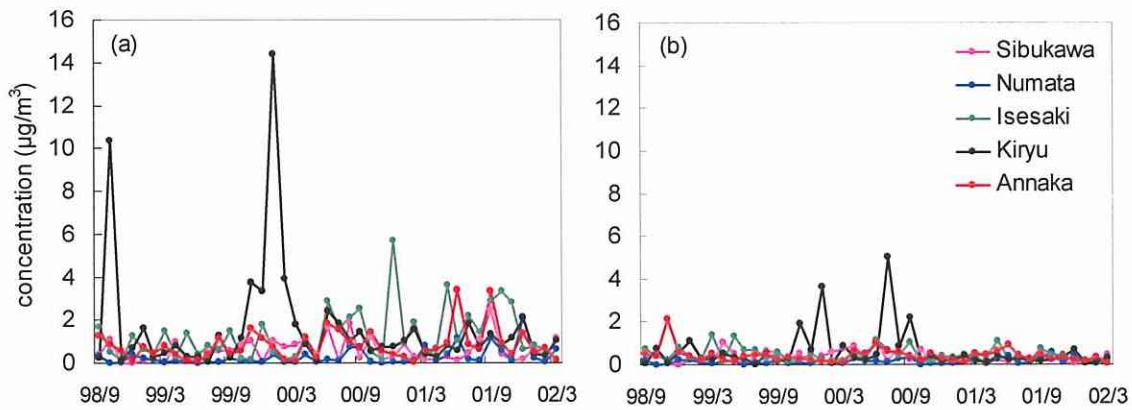


Fig. 4-2 Temporal change in concentrations of trichloroethylene (a) and tetrachloroethylene (b) in Gunma from September, 1998 to March, 2002.

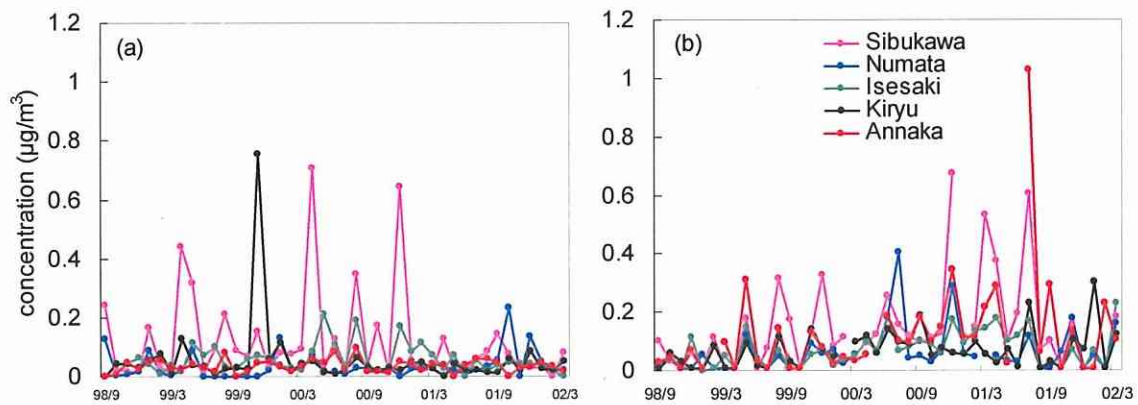


Fig. 4-3 Temporal change in concentrations of vinylchloride (a) and acrylonitrile (b) in Gunma from September, 1998 to March, 2002.

### 3.2.2. トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン

濃度の推移を Fig. 4-2 (a), (b) に示した。トリクロロエチレンは桐生において、単発的に数回比較的高濃度が観測された。前項で述べた 1,2-ジクロロエタンとは異なり、高濃度事象は複数回にわたっているため、これは異常値ではなく、何らかの発生源の影響を受けていると考えられる。トリクロロエチレンは、群馬県内で年間約 388 t が大気に排出 (PRTR 届出値) されており、排出源のほとんどは工業が盛んである県東部および南部に集中している。今回の調査でも、平均濃度は県東部および南部の桐生、伊勢崎が他の地域よりも若干高かった。トリクロロエチレンは 1995 年以降製造中止となった 1,1,1-トリクロロエタンの代替品として、PRTR 届出対象外の小規模な工場でまだ相当量が使用されており、こうした工場からの排出量 (PRTR 届出外値) は年間約 1,400 t と見積もられている (経済産業省・環境省、2003)。届出対象外の事業所も、その業態から届出事業所同様、県東南部に多く存在すると考えられ、このような発生源の影響を受けて、桐生と伊勢崎の濃度の平均値および変動が大きかったと考えられる。その他の地域でも比較的濃度変動が大きな物質であったが、沼田では PRTR 届出上はトリクロロエチレンの排出がなく、ほとんど定量下

限值付近で濃度が推移している。

県内におけるテトラクロロエチレンの大気への年間排出量は約 84 t (PRTR 届出量) で、大規模な発生源は測定地点の近傍には存在しない。クリーニング店等の小規模発生源からは年間約 600 t (経済産業省・環境省、2003) が排出されていると推定されているが、クリーニング店でのテトラクロロエチレン使用量は減少傾向にあり、2000 年 11 月以降は大気中濃度も低濃度で安定している。

### 3.2.3. 塩化ビニル・アクリロニトリル

濃度の推移を Fig. 4-3 (a), (b) に示した。両物質とも群馬県内では広く使用されている物質とは言えず、排出源は限定されている。また、届出外事業所からの排出はほとんどないと考えられる。群馬県内における届出事業所は、塩化ビニルは渋川で、アクリロニトリルは伊勢崎でそれぞれ 1 事業所があるのみである。

桐生において一度だけ見られた塩化ビニルの高濃度は、3.2.1 で述べたように、異常値と思われる。渋川を除くと変動は少なく、濃度レベルも低かった。渋川における塩化ビニルの排出量は 2 t/year と非常に少ない。しかし、バックグラウンド濃度はほとんど検出下限値付近であるため、この程度の排出量でもその影響が測定値に現れる。アクリロニトリルについてはさらに排出量は少なく、0.1 t/year に満たない。しかし、発生源があるとされている伊勢崎より、渋川あるいは安中の方が高濃度で推移しており、その濃度変化パターンも発生源の影響があるように見える。今回の PRTR データは 2002 年のものであるため、それ以前に渋川あるいは安中での排出があった可能性が考えられる。

両物質とも群馬県内での排出量は減少傾向にあり、塩化ビニルについては 2006 年度の届出値が 0 になっている。実際、2001 年以降では目立った高濃度は観測されておらず、いずれ 3.2.1 で述べた 2 物質と同様、バックグラウンドレベル濃度での推移が予想されるとともに、群馬県外部からの影響も無視できるであろう。

### 3.2.4. ジクロロメタン

濃度の推移を Fig. 4-4 に示した。ジクロロメタンは大気への放出量が非常に多く、PRTR 届出量で年間約 1,200 t、届出対象外事業所を合わせると、県全体の排出量は約 2,800 t と

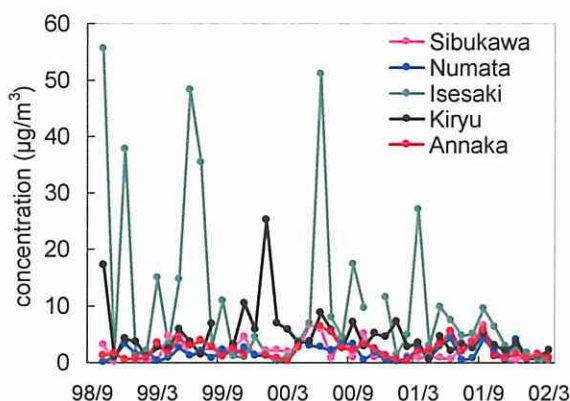


Fig. 4-4 Temporal change in concentrations of dichloromethane in Gunma from September, 1998 to March, 2002.

推定され、対象とした 9 種の VOCs 中最大であり、大気中の平均濃度も最も高かった。特に、伊勢崎地区は大規模な排出事業所が集中しており、届出されているだけでも年間約 700 t が排出されている。大気中の平均濃度もそれを反映しており、伊勢崎の濃度は他の地域よりも大幅に高くなっている。

また、用途から考えて、ジクロロメタン排出事業所の分布は伊勢崎のような特殊な状況を除けばトリクロロエチレンと類似している (同時に使用している事業所も相当数ある)。ジクロロメタンの大気への排出量はトリクロロ

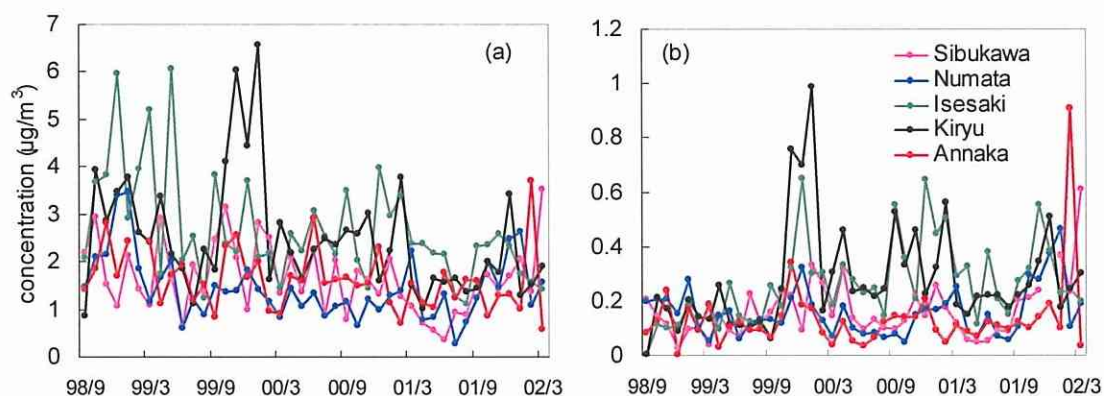


Fig. 4-5 Temporal change in concentrations of benzene (a) and 1,3-butadiene (b) in Gunma from September, 1998 to March, 2002.

エチレンのおよそ 1.5 倍であるのに対し、各地点における大気中濃度の平均値はジクロロメタンがトリクロロエチレンの約 2.7 ~ 8 倍である。届出値および届出外排出量推計の正確さ、あるいは測定地点と発生源の距離など、不確定要素が強いため、排出推計値と大気中濃度は必ずしも一致しないだろうが、大気中での安定性（主として OH ラジカルとの反応）がジクロロメタンの方が高く、OH ラジカル濃度が同じであればトリクロロエチレンの半減期はジクロロメタンの 1/20 程度である（製品評価技術基盤機構、2005 a; 製品評価技術基盤機構、2005 b）。この違いが大気中濃度に反映されているとも考えられる。

ここで観測された伊勢崎におけるジクロロメタン濃度は第 3 章で述べた測定値と比較して、発生源からの距離も遠いにもかかわらず著しく高い。2002 年以前の排出量データがないため明確には言えないが、2002 年から 2006 年にかけてジクロロメタン排出量が 1/3 程度にまで減っている（最大の発生源からの排出量は Fig. 3-7 の通り減少）ことを考えると、本章で測定した 1998 ~ 2001 年時点の排出量は 2002 年度よりもさらに多かったと推測される。2001 年以降は伊勢崎でのジクロロメタンに著しい高濃度が認められず、他地点と同等であること（Fig. 4-4 参照）、第 3 章での測定は 2004 ~ 2005 年に行われた事を考慮すると、発生源からのジクロロメタン排出の減少が、測定値に反映されたと考えられる。

### 3.2.5. ベンゼン・1,3-ブタジエン

濃度の推移を Fig. 4-5 (a), (b) に示した。PRTR 届出上ではベンゼンの排出量は 5 t/year、1,3-ブタジエンは排出がないとされている。一方、群馬県における届出外の推定排出量は、それぞれ約 190 t、67 t（経済産業省・環境省、2003）である。この数値は移動発生源以外に裾切り以下の事業所の排出量も含まれているが、これら 2 物質はこれまで述べてきた 7 物質とは異なり、そのほとんどが移動発生源によるものである。その割合はベンゼンで約 95 %、1,3-ブタジエンではほぼ 100 % に達する。測定結果もそれを反映しており、道路沿道である伊勢崎および桐生の値が高かった。

群馬県内の固定発生源から排出される物質で、排出量がベンゼンに最も近いのはテトラクロロエチレンで、その排出量はベンゼンのおよそ 3 倍である。これらの物質の主たる分解反応である OH ラジカルとの反応性を考えると、ベンゼンの半減期はテトラクロロエチレンの約 10 倍（製品評価技術基盤機構、2005 c; 2005 d）である。今回の測定における、

ベンゼンの大気中濃度はテトラクロロエチレンの4～8倍で、排出量と大気中の寿命の観点からだけで単純に考えると、環境中のベンゼン濃度は高い。さらに1,3-ブタジエンでは排出量がテトラクロロエチレンのおよそ1/10、大気中の半減期は1/4程度（製品評価技術基盤機構、2005 e）で、テトラクロロエチレンでは事実上無視できるオゾンや硝酸ラジカルとの反応も1,3-ブタジエンの場合は無視できなく（製品評価技術基盤機構、2005 e）、大気中での寿命は非常に短いと考えられる。しかしながら、今回測定された1,3-ブタジエン濃度はテトラクロロエチレンの1/3～4/5程度と排出量と大気中寿命から考えれば著しく高い。これは、群馬県内においてはテトラクロロエチレンの発生源は小規模な点であり、採取地点と発生源の距離が一般的に遠いのに対し、これら2物質は発生源と測定地点が相対的に近いことが原因の一つと考えられる。つまり、自動車から発生するこれら2物質は、いわば発生源が至る所に存在し、大気中で拡散、あるいは反応によって除去される前に、採取・分析されたため、濃度が高かったとも考えられる。産業活動が最も低い沼田において、ベンゼンおよび1,3-ブタジエンの濃度がテトラクロロエチレンとの相対比較では最大であることも、このことを支持している。このように、排出量自体は少なくとも、発生源が広範囲（つまり、面源）で生活の場に近いと一般的な環境濃度は高くなる場合があることがわかった。

しかしベンゼンに関する限り、人為的な影響がほとんどないと考えられる地域での濃度は、一部のグリーンハウスガスを除くと、最も高い物質の一つであり（和田・斉藤、1996；平良、2001；植山・山口、2001）、上記の理由だけではベンゼンの高濃度の説明はできない。廃棄物焼却炉等、物の燃焼に伴ってもベンゼンは排出されていると考えられ、発生量が過小に見積もられている可能性もある。例えば安中におけるベンゼン濃度は自動車交通量だけから判断すれば最も低くなると考えられ、実際、1,3-ブタジエンは測定地点中最低であるにもかかわらず、渋川、沼田より高い。ガソリン中のベンゼン含有率が落ち着いたと考えられる（4.2.で述べる）2001年度の年平均濃度から各地点におけるベンゼン/1,3-ブタジエン濃度比を求めた結果をTable 4-3に示した。安中でのベンゼン存在比が他の4地点のおよそ2倍ある。道路沿道からの距離が最も遠いため、大気中の寿命が短い1,3-ブタジエンの減衰が激しかったとも考えられるが、VOCsの沿道からの距離減衰率は物質によらずほぼ一定である（星ら、2004）ことから、安中では自動車以外のベンゼンの排出源が示唆される。また、沖縄県をフィールドとした観測から、ベンゼンの大陸からの越境汚染も指摘（Kato et al., 2004；友寄ら、2007）されていることから、ベンゼンに関してはローカルスケールだけでなく、さらに大きなスケールでの検討が必要かも知れない。

Table 4-3 Ratio of benzene / 1,3-butadiene at five locations in 2001.

	Shibukawa	Numata	Iseaki	Kiryu	Annaka
benzene / 1,3-butadiene	7.0	7.3	6.9	6.8	13.2

#### 4. 考察

##### 4.1. 固定発生源

前述したように、いくつかの物質においては、特定の地点で高濃度がしばしば観測され



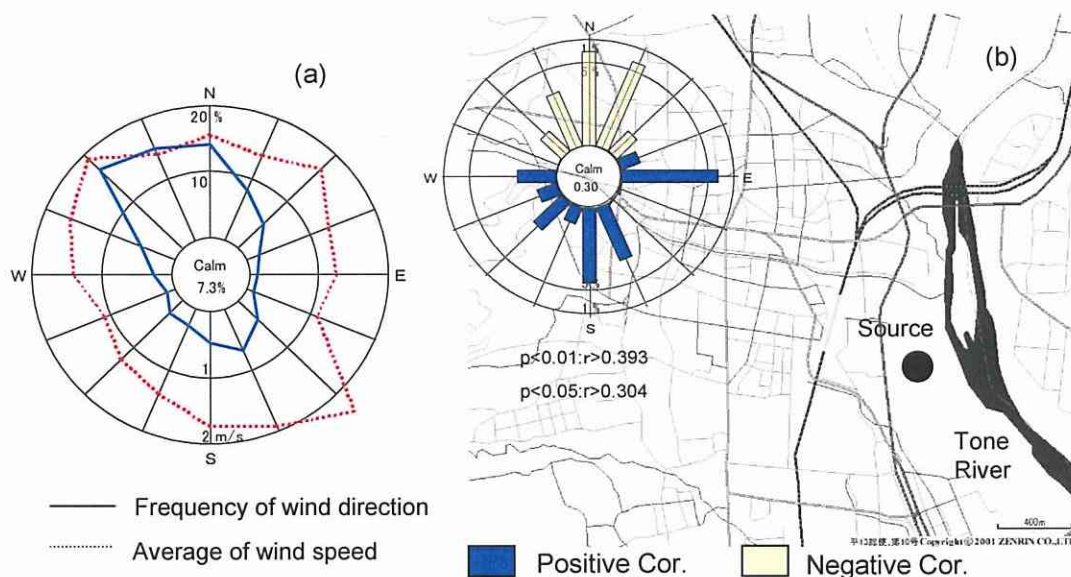


Fig. 4-6 Distribution of wind direction and speed (a) and correlation between wind direction and concentration of vinyl chloride (b) at Shibukawa.

ている。このような挙動を示す場合、固定発生源の影響を受けている可能性が高い。そこで、中でも特徴的である渋川における塩化ビニルおよび伊勢崎におけるジクロロメタンについて、風向と固定発生源の位置関係について考察した。気象データは原則として1時間値を使用した。

#### 4.1.1. 渋川における塩化ビニル

Fig. 4-6 (a)に測定地点における風配図を示した。北西～北の風が卓越していたが、風速に関しては大きな特徴はなかった。次に、塩化ビニル濃度と風向頻度との相関を求め、Fig. 4-6 (b)に示した。発生源のある東～南風の時に塩化ビニルの濃度が高く、北系の風の時には濃度が低くなった。これは南方の発生源の影響がよく現れており、測定地点の北側は山林が多く、清浄な空気によって塩化ビニルの拡散および希釈が促進されたと考えられる。発生源からの排出量が排出される物質との有害性と勘案して多い場合は、ローカルスケールの大気汚染による被害が生じる可能性があるが、今回のケースでは前述したように非常に発生量が少なく、かつ、その使用が減少して現在では0に近くなったため、将来的な問題はないであろう。こうした特殊な物質では、バックグラウンド濃度が低く、別の発生源の影響を受けることが少ない。このため、このようにはっきりとした風向との関係が見られる可能性が高く、風向による濃度の相関を求めることで発生源をある程度特定できるであろう。

#### 4.1.2. 伊勢崎におけるジクロロメタン

Fig. 4-7 (a), (b)に風配図およびジクロロメタンと風向頻度の相関図をそれぞれ示した。西系の風が卓越しており、西～北方向の風が強く吹く傾向が見られた。伊勢崎におけるジクロロメタンの主たる発生源は複数箇所あり、それらは測定地点の北および南方向の工業団地（特に南部からの排出が多い）である。Fig. 4-7 (b)からわかるように、北東～南西方向の風の時にジクロロメタン濃度が高くなる傾向が見られた。これは、主要発生源の位置

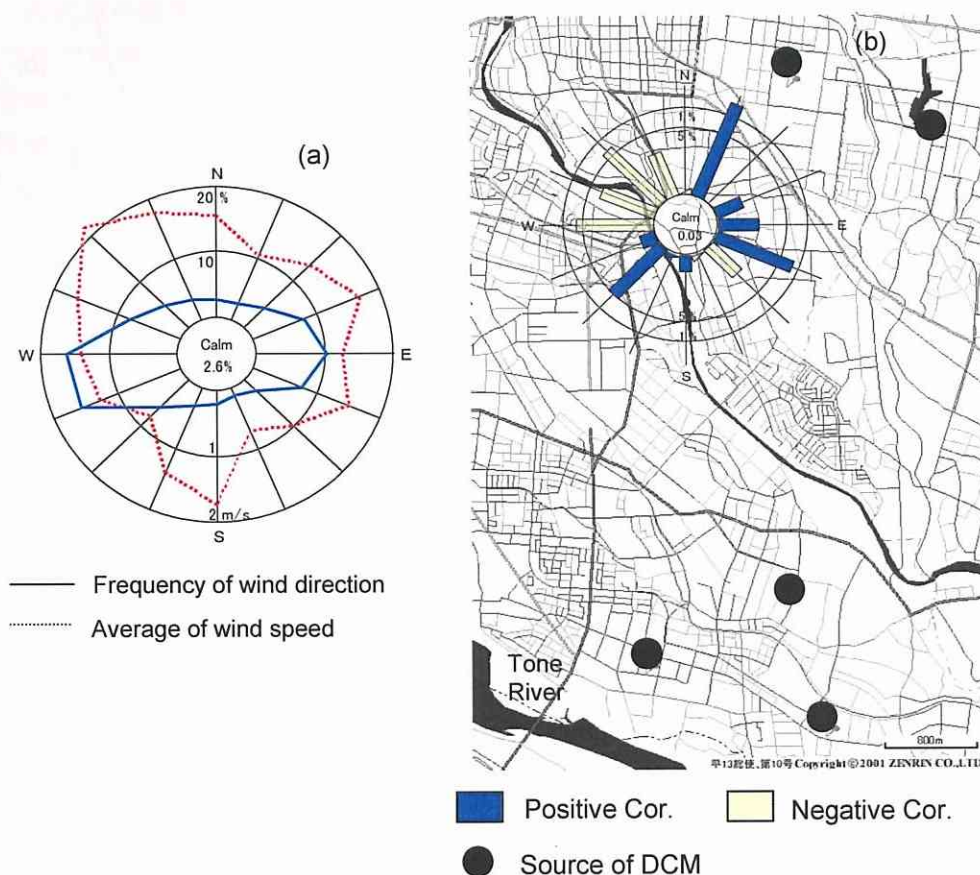


Fig. 4-7 Distribution of wind direction and speed (a) and correlation between wind direction and concentration of dichloromethane (b) at Isesaki.

とほぼ一致している。特に、北北東の風の時に相関が高い。測定地点周辺におけるジクロロメタンの最大発生源は南部の工業団地であるが、測定地点と5 km程度離れている。北北東の発生源は南部の発生量の半分程度であるが、測定地点からの距離は半分以下であり、より風向との相関が強まったのであろう。発生源からの距離は地域に与える影響の重要な支配要因となると推測された。一方、西～北北西風の場合はジクロロメタン濃度と負の相関が見られた。この方向に発生源は確認されておらず、ジクロロメタン濃度が低い空気の流入により濃度の低下が起こったと考えられる。

伊勢崎の測定地点は、清浄な西方向からの風が卓越していること、ジクロロメタンの最大発生源である南部の工業団地から約5 km離れていることで、ジクロロメタン濃度の年平均値は県内の他の地点より高いものの、環境基準の1/10以下に抑えられている。しかし、測定地点の周辺には100 t/yearクラスの排出量のある事業所が複数存在し、その合計排出量は700 t/yearに達する(2002年PRTR届出値)。こうした条件下では、測定地点によっては環境基準超過の可能性も否定できない。現在では、これらの事業所からのジクロロメタン発生量が激減し、230 t/year程度(2006年PRTR届出値)であるため、伊勢崎におけるジクロロメタン濃度は低下している(その一端がFig. 4-4の2001年以降のデータに見られる)。しかしながら、このように中規模以上の発生源が一定範囲内に複数存在し、

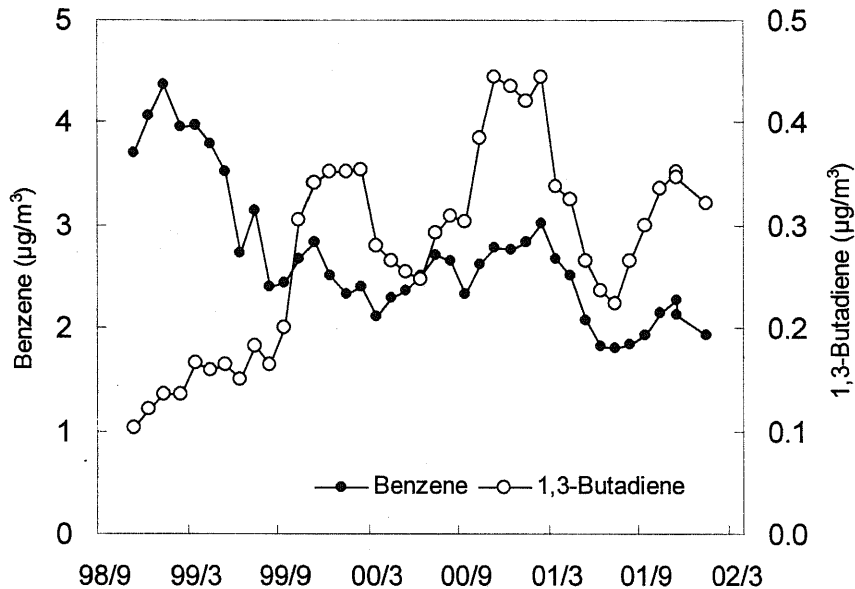


Fig. 4-8 Temporal change in concentrations of benzene (closed circle) and 1,3-butadiene (open circle) at Isesaki by moving average.

発生源が面と考えられる場合は、VOCs によるローカルスケールでの汚染がありうることが示唆された。

#### 4.2. 移動発生源

3.2.5 で述べたように、ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは群馬県内に主たる固定発生源はなく、そのほとんどが自動車から排出されると考えられる。そこで、測定期間を通して道路沿道で測定を行った伊勢崎のデータをもとに解析を行った。Fig. 4-8 にベンゼンおよび 1,3-ブタジエンの濃度変化を 5 項移動平均値で示した。

ベンゼンは 2000 年 3 月ごろまでは大気中濃度が大きく減少し、その後は横ばいか、わずかに減少している。2000 年 1 月からガソリン中のベンゼン濃度規制が 5 %から 1 %へと強化された。2000 年 1 月から、一気にガソリン中のベンゼン濃度が下がったわけではないが、2000 年 1 月を境にその前後における大気中ベンゼン濃度を比較すると、2000 年 1 月以降の濃度はそれ以前より有意( $p < 0.05$ )に低かった。2000 年以前では、もともとのガソリン組成に影響されない 1,3-ブタジエン濃度が上昇傾向にあり、ベンゼンとむしろ負の相関関係にあること、群馬県における 1998 年から 2003 年の 5 年間でおよそ 6 %自動車保有台数が増えていることから、全体の交通量が減ったとは考えにくく、ガソリン中のベンゼンの規制効果が大気中濃度に反映されたと考えるべきであろう。

1,3-ブタジエン濃度は冬季に高く、夏季に低い。これは、一般的に言われている大気汚染物質の濃度変動と一致している。すなわち、冬季は大気が安定して拡散が抑えられ、地表付近で排出される VOC 等が滞留しやすく濃度が上昇する。逆に夏季は拡散が促進されることに加え、光化学反応などによる分解も促進され濃度が低下する。これは 2000 年以降でのベンゼンの挙動にもあてはまる。2000 年以降においては、両物質間には良い相関

Table 4-4 Differences in concentration of 9 VOCs among 5 locations (Kruskal-Wallis)

	CF	DCE	TCE	PCE	VC	AN	DCM	BZ	BU
Shibukawa - Numata	*		*	*	**	*			
Shibukawa - Iseaki			*				**	**	*
Shibukawa - Kiryu			*				**	*	*
Shibukawa - Annaka									
Numata - Iseaki			**	**	*		**	**	**
Numata - Kiryu	**		**	**			**	**	*
Numata - Annaka			**	**					
Iseaki - Kiryu									
Iseaki - Annaka							**	**	**
Kiryu - Annaka	**						*	**	**

Level of significance, \*: 5%, \*\*:1%

CF: Chloroform, DCE: 1,2-Dichloroethane, TCE: Trichloroethylene, PCE: Tetrachloroethylene, VC: Vinyl Chloride, AN: Acrylonitrile, DCM: Dichloromethane BZ: Benzene, BU:1,3-Butadiene

関係( $r = 0.78$ )が見られた。これは、ガソリン中のベンゼン濃度規制が施行され、ほぼ一定の成分を持つ燃料が供給され始めたためと思われる。

#### 4.3. 地域間の濃度差

実測により VOCs の濃度分布を広範囲で求めるには、非常に多くの実測定点が必要であり、これには莫大な費用と労力を要する。事実上それは不可能であることから、例えば AIST-ADMER (東野、2009) のようなモデルを利用するのが一般的である。ただし、こうしたモデルを利用するためには、発生源の排出データが必要である。PRTR 法によって届出がなされている物質の排出量はある程度把握されているが、第3章で述べたとおり、届出値の信頼性の問題、あるいは届出外排出量把握の問題がある。また、1,3-ブタジエンのような極めて大気中での反応性が高い物質については、こうしたモデルの適用が難しい場合がある (東野、2009)。

このように、モデルは極めて有用なツールであるが万能ではないため、たとえ少ない地点数であっても、実測値から VOCs のローカルスケールでの濃度分布を考察することは無意味ではない。2.1.で述べたように、今回設定した測定地点はある程度地域の特徴を代表していると思われるので、群馬県内での土地利用形態を考えれば、群馬県内における VOCs 濃度分布の概要を知ることは可能であると思われる。

これまでの考察で、固定、移動にかかわらず VOCs 発生源はある一定の範囲に影響を多少なりとも与えていることが示唆されている。そこで、測定した9物質について、測定した5地点間の濃度差をクラスカル・ウォリス(Kruskal-Wallis)法により検定し、結果を Table 4-4 に示した。ただし、桐生において各1回観測された1,2-ジクロロエタンおよび塩化ビニルの異常値は解析から抜いてある。

発生源が存在しない1,2-ジクロロメタンは地域間での濃度差がない。人間活動の最も低いと考えられる沼田では、交通量が多く、産業活動が盛んである南東部の桐生および伊勢崎との有意差が大きい。また、桐生と伊勢崎の状況は非常に似ており、特に測定点が道路沿道 (桐生については途中から) であることが、ベンゼンおよび1,3-ブタジエンについて

他の地域との濃度差をよく表している。このように、実測値はほぼ発生源の状況を表しており、群馬県東南部の工業が発達した地域では、使用量の多いジクロロメタン等の濃度が高く、幹線道路沿いではベンゼン、1,3-ブタジエン濃度が高いと言えるであろう。また、山間部のように人口が少なく、人間活動がほとんどない地域においては沼田よりも低濃度が予想される。一部、クロロホルムにおける有意差の存在など、この検定だけで地域あるいは対象物質の特徴を完全に反映できていないわけではないが、群馬県内におけるこれらの汚染物質の分布はほぼその地域の人間・産業活動に対応していると考えて良いであろう。また、クロロホルムや 1,2-ジクロロエタンのように、県内での発生が事実上無視できる物質では濃度変動がほとんど見られなかったことから、現状では群馬県外部からの移流の影響も考慮する必要はないであろう。ただし、排出実態がよくわかっていない物質も存在すると考えられ、そうした物質による汚染状況を把握するために期限（例えば1年間だけ）を区切ったとしても、様々な地点での実測も必要かも知れない。

#### 4.4. 移動発生源による健康リスク

想定される固定発生源由来の VOCs による健康リスクは第3章で述べた物質については、群馬県内ではほとんど認められていない。第3章で触れなかった物質で、固定発生源が存在しない物質はもちろん、固定発生源が存在する塩化ビニル、アクリロニトリルについても、現状ではその排出がほとんどなくなっていることから、同様の結論が得られる。さらに、大気汚染防止法改正で VOCs の排出抑制が打ち出されて、群馬県内での VOCs 排出総量は減少傾向にあり、将来にわたっても固定発生源による健康リスク上昇の可能性は低い。しかし、移動発生源を主たる排出源とする物質については、現在でも相当量の排出があり、県内交通量の減少も見られない（群馬県、2006）。また、こうした物質は排出が線～面源となり、前述したように、環境中濃度は排出量に比して高くなる傾向がある。したがって、特に道路沿道では住民健康リスクの上昇が考えられることから、ベンゼンおよび1,3-ブタジエンについて健康リスク評価を行った。

IRAC によるベンゼンおよび 1,3-ブタジエンの発がん性評価はそれぞれ 1（ヒトに対して発がん性がある物質）および 2A（ヒトに対しておそらく発がん性がある物質）で、他の研究機関でもほぼ同じ評価となっている。これら2物質については発がんリスク以外の健康リスクも認められる。しかし、発がんリスク管理レベルを  $10^{-5}$  とした場合、その濃度と比較すると、非発がんリスクは問題にならない濃度レベルであるため、ここでは発がんリスクのみを考える。

ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンの実測値をもとに、生涯暴露した場合の生涯過剰発ガンリスク(Excess Lifetime Cancer Risk、以下 ELCR)を求めた。ELCR の算出に必要なユニットリスクは、中西と岸本(2004; 2008)が提唱している値を使用し、暴露濃度は評価する地点における測定期間を通しての平均濃度とした。これらのユニットリスクを使用して評価した場合、ベンゼンは環境基準以下の濃度であってもここで設定したリスク管理レベルである  $10^{-5}$  を超過する。そのため本章においては、ベンゼンについては環境基準とは切り離して論ずる。

Table 4-5 に両物質のユニットリスクおよび ELCR を示した。道路沿道である伊勢崎および桐生において、ベンゼンによる ELCR が  $10^{-5}$  を越えた。1,3-ブタジエンについては全

Table 4-5 Excess lifetime cancer risk by benzene and 1,3-butadiene at 5 observation points.

Compound name Unit risk ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>-1</sup> *	Shibukawa	Numata	Iseaki	Kiryu	Annaka
Benzene $4.7 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-6}$
1,3-Butadiene $5.9 \times 10^{-6}$	$8.2 \times 10^{-7}$	$8.1 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$6.1 \times 10^{-7}$

\* proposed by Nakanishi and Kishimoto (2008; 2004)

地点とも ELCR は  $10^{-5}$  以下であった。伊勢崎および桐生の測定地点における自動車交通量は 2.1. で述べたように、平日でおよそ 14,000 台/日である。同じ交通量で桐生と伊勢崎で若干伊勢崎のリスクが高いが、これは伊勢崎が一貫して道路沿道での測定であったのに対し、桐生では最初の 1 年間は道路沿道ではなかったためと考えられる。群馬県内にはベンゼンの大規模な固定発生源は確認されていないことから、Table 4-5 から判断して、群馬県内ではベンゼンによる ELCR が  $10^{-5}$  を越える地点は、道路沿道以外にはないと考えられる。道路によって車種の構成、周囲の状況が異なるために伊勢崎、桐生の 2 路線の結果がそのまま群馬県全体に当てはまるとは限らないが、おおよそ 10,000 台/日以上交通量がある道路沿道では、ベンゼンによる ELCR が  $10^{-5}$  を越えると予想される。この程度の交通量は群馬県内の市部における国道、主要地方道のほとんど全てに当てはまる。ただし、この評価はガソリン中のベンゼン濃度が高かった 2000 年以前の測定値も含めて行ったものである。Fig. 4-8 からわかるように、大気中ベンゼン濃度は漸減しており、2002 年では 1998 年のおおよそ半分の濃度になっている。こうしたベンゼン濃度の低下は群馬県に限ったことではなく、全国的なもので、1998 年からの 10 年間で大気中ベンゼン濃度は半分以下になっている（環境省ホームページ、<http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>）。ここから単純に自動車 1 台あたりのベンゼンの排出量が半分になったとして、これを交通量にあてはめると、20,000 台/日以上交通量の路線の沿線 ELCR が  $10^{-5}$  を越える恐れがあるが、群馬県内ではこうした路線は人口の多い都市周辺に限られる。

群馬県内で交通量が多い路線は、いずれも国道であり、前橋市 (17 号)、高崎市 (17 号、18 号)、桐生市 (50 号) では、いずれも場所によっては 50,000 台/日を越える (群馬県、2006)。こうした道路沿道では ELCR が  $10^{-5}$  を超過していると予想されるが、ELCR  $10^{-5}$  以下を達成しようとするならば、さらなる自動車燃料中のベンゼン濃度の低減が求められる。しかしながら、これ以上の燃料中ベンゼン濃度低減化には莫大なコストがかかることから、コストとベネフィット (内山、1994 ; Kajihara et al., 2000) の面からの考察も必要であろう。また、自動車それ自体も厳しい燃費規制 (CO<sub>2</sub> 削減) や排ガス規制がかけられており、これらの規制をクリアしなければならない。規制物質である THC の排出量を低減させると、ベンゼン等芳香族化合物の排出も抑制される (柏倉ら、2009) ことから、自動車本体側からのベンゼン排出低減のアプローチも可能であると思われる。

## 5. まとめ

有害大気汚染物質の優先取組物質である9種のVOCsについて、1998年9月～2003年3月の測定結果をとりまとめた。固定発生源が事実上県内に存在しないクロロホルム、1,2-ジクロロエタンは県内での濃度がほぼ均一であり、濃度変動も少なかった。塩化ビニルのようなバックグラウンド濃度がほとんどない物質では、排出量が少なくても発生源の風下になると、濃度の上昇が見られた。また、ジクロロメタンのようなある程度バックグラウンド濃度が高い物質でも、中規模以上の発生源が複数存在し面源となると、その風下では数km離れていても濃度上昇が見られた。製造業が盛んな県東南部では、ジクロロメタンやテトラクロロエチレンの濃度が明らかに高く、産業活動が盛んでない沼田との濃度差が大きかった。群馬県内では固定発生源の影響による環境基準超過等は認められなかった。大気汚染防止法改正でT-VOC削減が推進されている現在、固定発生源による環境基準超過や住民のが高い健康リスクに曝されていることはほとんどないと思われる。

一方、移動体から主として発生するベンゼンおよび1,3-ブタジエンは、道路沿道での濃度が高く、1,3-ブタジエンによるELCRは $10^{-5}$ より小さいが、ベンゼンにおいては、道路沿道の測定地点でELCRが $10^{-5}$ を上回った。燃料中のベンゼン濃度の低下等により、ベンゼンの排出量は減少傾向にあり、現在の大気中ベンゼン濃度は、1998年当時の半分以下となっている。しかし、特に交通量が多い市街地の国道沿いでは、依然としてELCRが $10^{-5}$ を超過する可能性が示唆された。

このように、群馬県内というローカルスケールにおける一次排出が主たる発生源のVOCsは、その地域における人間・産業活動（物の生産や自動車の走行）の大きさを反映していることが明らかとなった。これは、外部からの移流は群馬県のVOCs濃度にほとんど影響を与えないことも意味する。また、ベンゼンや1,3-ブタジエンに見られるように、排出が面源、これはすなわち、排出源と生活の場が近接することを意味し、一般環境中での濃度は排出量に比して高くなる傾向が見られた。住民の健康リスク低減という観点から群馬県の大気汚染を監視するためには、特に人間・産業活動の大小、発生源の存在状況が測定点を決定する重要なファクターとなるとと思われる。

## 第5章 一次排出と二次生成がある大気汚染物質濃度分布 ～群馬県内におけるホルムアルデヒド濃度分布～

### 1. はじめに

第4章では一次排出のみが排出源と考えられる VOCs の群馬県内での分布について明らかにした。本章では一次排出に加え、大気中での二次生成も考えられる物質として、ホルムアルデヒドをとりあげ、その群馬県内における濃度分布を解明する。

人間活動が盛んである都市域の空気中には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンといったカルボニル化合物が多量に含まれている(Williams et al., 1996)。ホルムアルデヒドは反応性が高く、核酸やタンパク質などの生体高分子を変性させる(Squire and Cameron, 1984; Craft et al., 1987; Weston et al., 1986)ため、人体対して極めて毒性が強い。また、シックハウス症候群の主要原因物質(Kim et al., 2002; Salvi, 2001)であるだけでなく、アトピー性皮膚炎、気管支喘息、ガンといった様々な病気を引き起こす(Morgan, 1997; Feron et al., 1991)可能性がある。ホルムアルデヒド大気汚染によるアレルギー患者は、工業が盛んである国々で増加している(German and Harper, 2002; Salvi, 2001; von Mutius, 2002)。

環境中のホルムアルデヒドは、直接排出される(一次排出)場合と大気中での生成される(二次生成)場合がある(坂本ら、1993)。群馬県内における固定発生源からのホルムアルデヒドの排出は 14 t/year (2002年 PRTR 届出値) から 4 t/year (2006年 PRTR 届出値) と減少している。その他、届出外の固定発生源からの排出が 23 t/year 程度が推計されている(経済産業省・環境省、2003)。一方、自動車を中心とした移動発生源からは約 500 t/year の排出が推計されており(経済産業省・環境省、2003)、一次排出の主たる発生源は自動車排ガスである(Anderson et al., 1996)ことは間違いない。メタノールのような比較的酸素含有率の高い、改変燃料を自動車に使用している国がある。こうした燃料を使用すると、ベンゼン、1,3-ブタジエン、一酸化炭素といった有害物質の排出を抑えることはできるが、逆にホルムアルデヒドの大気中への放出は多くなる(Winebrake et al., 2001)。日本でもこうした燃料の使用量が増加すれば、将来これに伴うホルムアルデヒドの放出量の増大が懸念される。

都市域以外では、生物由来の揮発性有機化合物、特にイソプレンが大気中ホルムアルデヒドの原因物質である(Duane et al., 2002)。また、ホルムアルデヒドはバイオマスからも発生し(Lipari et al., 1984)、トウモロコシがホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの主要な局地的発生源になっているとの報告(Benning and Wahner, 1998)もある。しかしながら、こうした生物由来の発生量を正確に知ることは困難である。一方、ホルムアルデヒドは炭化水素類の対流圏における光化学反応によっても生成する(Arlander et al., 1995)。生成されたホルムアルデヒドの一部は速やかに光分解され、大気中で遊離ラジカルを生じる(Sunmer and Shepson, 1999; Comes et al., 1997)。この遊離ラジカルは別の有害物質の前駆物質となり、深刻な光化学スモッグを引き起こす(Arias and Hastie, 1996)と考えられるため、大気中のホルムアルデヒド濃度を低下させる努力が必要である。

ホルムアルデヒドの排出形態を考えると、大気中濃度は都市域がまず問題となり、そこに焦点を当てた報告はいくつか存在する(例えば Montero et al., 2001)。しかしながら、一次



発生源が少ない農村地域における、大気中ホルムアルデヒド濃度に関する調査はあまり報告されていない。本章では群馬県内の都市部と農村部でホルムアルデヒドをおよそ5年間にわたって測定し、その濃度比較を行った。その結果から群馬県でのホルムアルデヒドの濃度分布および濃度支配要因を考察した。

## 2. 調査方法

### 2.1. 調査地点

ホルムアルデヒドの採取地点は、第4章での伊勢崎および安中と同じである。伊勢崎は都市部（発生源近傍）として、安中は農村部（発生源なし）としての地点である。伊勢崎市は人口約12万人、群馬県の南部に位置し、およそ600の製造業工場がある。県内でも有数のジクロロメタン等、VOCsの排出量があり、採取地点は14,000台/日程度の自動車交通量がある道路沿道、群馬県の伊勢崎自動車排ガス局で行った。一方、安中市は人口約5万人、群馬県の南西部に位置し、主要産業は農業および製造業である。採取地点は閑静な桑畑の中で、ホルムアルデヒドの固定発生源からの影響はもちろん、自動車交通量もほとんどない地域である安中1大気汚染常時監視局で行った。

### 2.2. 試料採取および分析

調査期間は1998年9月～2003年3月の55ヶ月間、1回/月の割合でサンプリングを行った。なお、1回のサンプリング時間は24時間とした。本来であれば、日内変動を見るために、もう少し高時間分解能で（例えば2時間ごと）試料採取を行うべきではあるが、2地点における長期的な濃度推移を把握することも目的の一つであるため、サンプリング頻度はこれが限界であった。

ホルムアルデヒドはジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)カートリッジ（スペルコ製）に空気を200 ml/minで通すことによって採取した。共存するオゾンは捕集されたホルムアルデヒドの分解を促進するので、オゾン除去の目的でヨウ化カリウムを充填したカートリッジをDNPHカートリッジの前に取り付けた(Sirju and Shepson, 1995)。特に高温多湿時は、サンプリング中に結露を起こす可能性があり、この水分が試料採取に悪影響を及ぼすため、カートリッジ全体をヒーター（ガステック製、GTH-1）で加温し、外気温より10～15℃高く保った。これにより、高温多湿時でも24時間の試料採取が可能となった。

サンプリング後のDNPHカートリッジは冷蔵保存され、直ちに抽出作業を行った後、一週間以内に分析した。ホルムアルデヒドはDNPHカートリッジ内で、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの形で捕捉されている。これを10 mlのアセトニトリルで溶出させ、余分なDNPHは強カチオンイオン交換樹脂（東ソー製、TOYOPAK IC-SP M）を用いて除去した。溶出液を正確に10 mlにメスアップし、HPLCシステム（Agilent Technology製、HP-1100）で分析した(Kölliker et al., 1998; Grosjean et al., 1999; 森脇, 1999)。分析条件はTable 5-1に示すとおりである。本研究で用いたHPLCシステムはダイオードアレイ検出器(以下、DAD)と質量分析計(以下、MSD)が直列に接続されており、両方の検出器での測定が可能である。標準液は市販品（和光純薬製、悪臭物質測定用）を用い、絶対検量線法で定量した。

ホルムアルデヒドと同時にベンゼンの採取・測定も行った。ベンゼンの分析については

Table 5-1 Analytical conditions for HPLC and MSD.

HPLC/ DAD	Instrument	HP 1100
	Column	Zorbax Eclipse XDB-18 (2.1×150 mm)
	Mobile phase A	Water/THF=95/5
	Mobile phase B	Acetonitrile
	Gradient elution	B 40 %(0 min) - 60 %(40 min) -100%(55min)
	Flow rate	0.2 ml/min
	Oven temp.	30 °C
	Injection vol.	5 µl
	Wave length	360 nm
	MSD	Instrument
Ionization		Electronspray
Fragmentor voltage		FA:35V,AA:40V
Nebulizer		N <sub>2</sub> (50 psig)
Drying gas		N <sub>2</sub> (10.0 l/min,350°C)
Mode		Negative
Monitor ion		209, 223

第2および4章で詳細に記述したので、ここでは省略する。また、オキシダント濃度は該当する近傍局の常時監視データを用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. ホルムアルデヒドの定量下限値

0.01 ng/µl の濃度の標準液を 10 回測定し、測定値の標準偏差の 10 倍を装置の定量下限値(IDL)とした。これを大気中のホルムアルデヒド濃度に換算 (288 L の大気を吸引したと仮定) すると、IDL は DAD を使用した場合は 0.29 µg/m<sup>3</sup>、MSD では 0.09 µg/m<sup>3</sup> で、MSD の方が 3 倍程度 IDL は低かった。使用した市販の DNPH カートリッジにはホルムアルデヒドのブランクがある。そこで、6 個の未使用カートリッジ中のホルムアルデヒドブランクを測定し、その標準偏差の 10 倍をメソッド定量下限値(MDL)とした。その結果、常に MDL > IDL であり、全体の定量下限値は DNPH カートリッジのブランク値に支配されることがわかった。これを大気中濃度に換算した結果、0.1 ~ 0.5 µg/m<sup>3</sup> となり、これが最終的な定量下限値である。MDL がばらついているのは、カートリッジのロットによりブランク値が異なるためである。2008 年現在では各種メーカーから DNPH カートリッジが発売されている。ブランクの低減化もなされており、例えば Presep-C (和光純薬) などはカートリッジ由来のブランクはほとんど取り除かれている。

実際の大気を分析したクロマトグラムの例を Fig. 5-1 に示した (図にはアセトアルデヒドのピークも示した)。DAD では多くの妨害ピークが検出されているが、選択性に勝る MSD では妨害がなく、良好なクロマトグラムが得られた。LC ではカラムの分離能が GC より劣るため、MSD の選択性の高さは非常に有利であった。したがって、以降は MSD による分析結果を基に考察を行う。

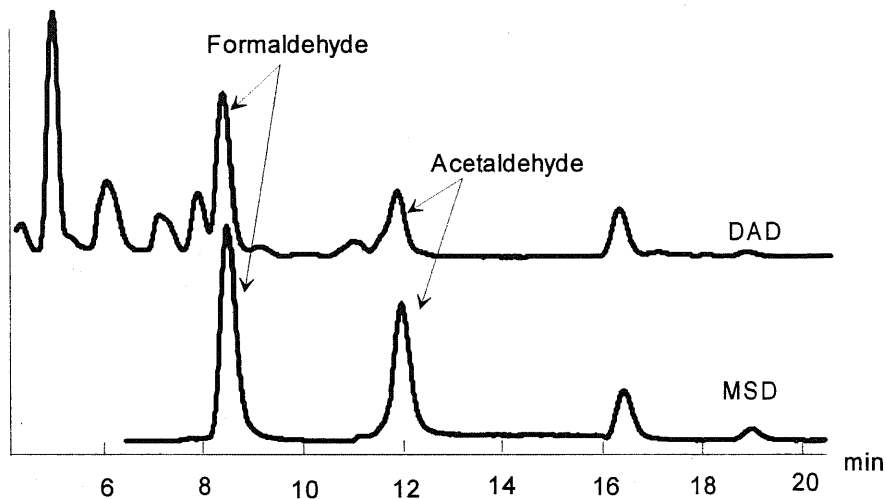


Fig. 5-1 Chromatograms of formaldehyde and acetaldehyde in ambient air sample analyzed by DAD and MSD.

### 3.2. 濃度推移の長期傾向と両地点の平均濃度

調査期間全体のホルムアルデヒド濃度推移をオキシダント濃度および気温とともに Fig. 5-2 に示す（オキシダントとの関係については 3.3. で述べる）。ホルムアルデヒド濃度は広範囲にわたって変動しており、特に気温が高い 6～9 月は高濃度になっている。ホルムアルデヒド濃度を暖候期（4～9 月）と寒候期（10～3 月）に分けると、どちらの地点においても暖候期の濃度が有意に高かった。Fig. 5-2 中の直線は観測期間のトレンドを示すが、いずれも濃度の低下が見られる。その間、平均気温はほぼ同じであるため、単なる気象条件以外に何らかの要因がある可能性がある。前述したように群馬県における固定発生源からの一次排出は減少しているが、一次排出の主原因である自動車からの排出は第 4 章で考察した 1,3-ブタジエン濃度の低下が起こっていないことから、減ったとは言えない。現時点ではこの原因は定かではなく、さらに長期にわたる観測が必要であろう。

調査期間全体でのホルムアルデヒドの平均濃度は伊勢崎で  $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、安中で  $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であったが、有意差は見られなかった。これは第 4 章で取り扱ったジクロロメタンや、ベンゼンなどと対照的である。環境省 ([http://www.env.go.jp/air/osen/mon\\_h11/index.html](http://www.env.go.jp/air/osen/mon_h11/index.html)) によると、1999 年における日本の大気中ホルムアルデヒド濃度の平均値は  $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、京都市 ( $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) や東京都 ( $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) といった大都市は新潟市 ( $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) や宮崎市 ( $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) のような地方都市よりも高濃度である。農村地域では北米 (Macintosh et al., 2000) やヨーロッパ (Solberg et al., 2001) の測定例が報告されているが、いずれも  $1.2 \sim 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と低濃度であった。一方、ギリシャでの測定例 (Bakeas et al., 2003) では  $9.7 \sim 17.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  という非常に高濃度が報告されている。これは、ギリシャの自動車燃料に含酸素系化合物である MTBE が添加されているからである。安中市はもちろん、伊勢崎市も大都市ではないが、大気中のホルムアルデヒド濃度は日本の大都市並みであった。

暖候期における伊勢崎および安中の大気中ホルムアルデヒド濃度はそれぞれ、 $5.4$  および  $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  でほぼ同じであったのに対し、寒候期ではそれぞれ  $3.3$  および  $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で、伊勢崎の濃度が有意に ( $p < 0.01$ ) 高かった。したがって、群馬県での暖候期における大気中ホルムアルデヒド濃度は、都市部と農村部でほぼ同等であり、同時にその濃度は日本の大

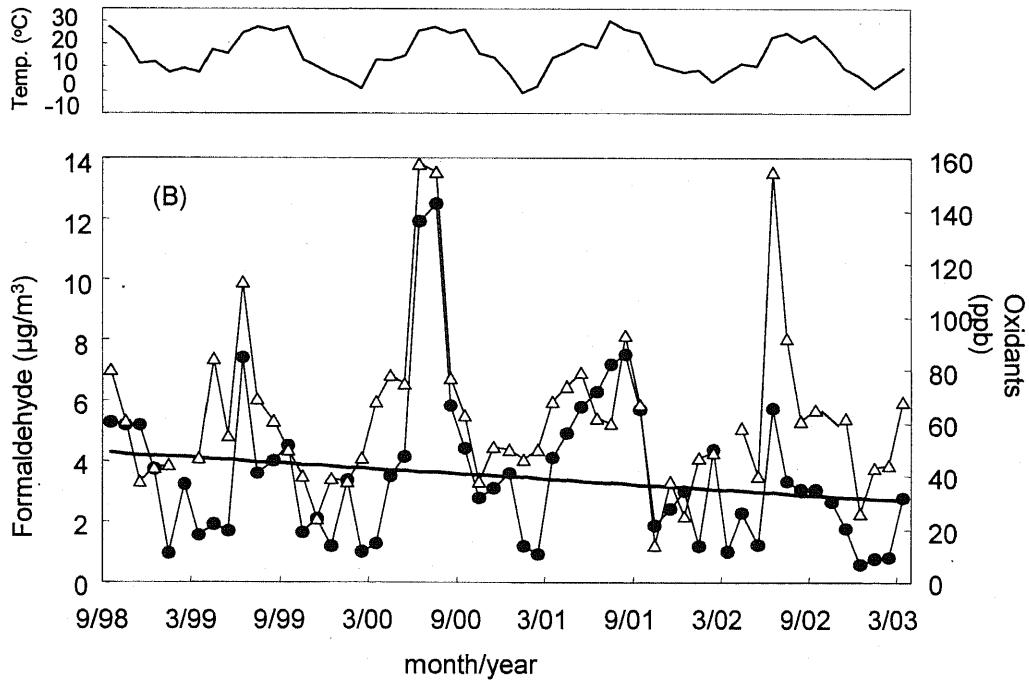
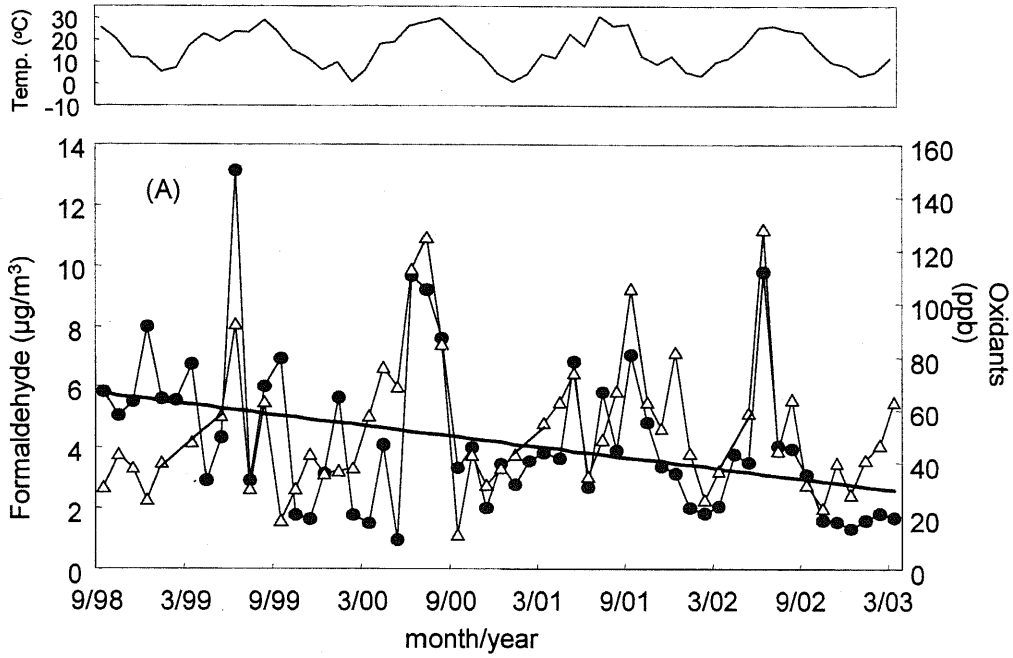


Fig. 5-2 Concentrations of formaldehyde and oxidants over time at Ilesaki (A) and Annaka (B). ● formaldehyde; △ oxidants. Solid lines indicate the regression of formaldehyde concentration over time.

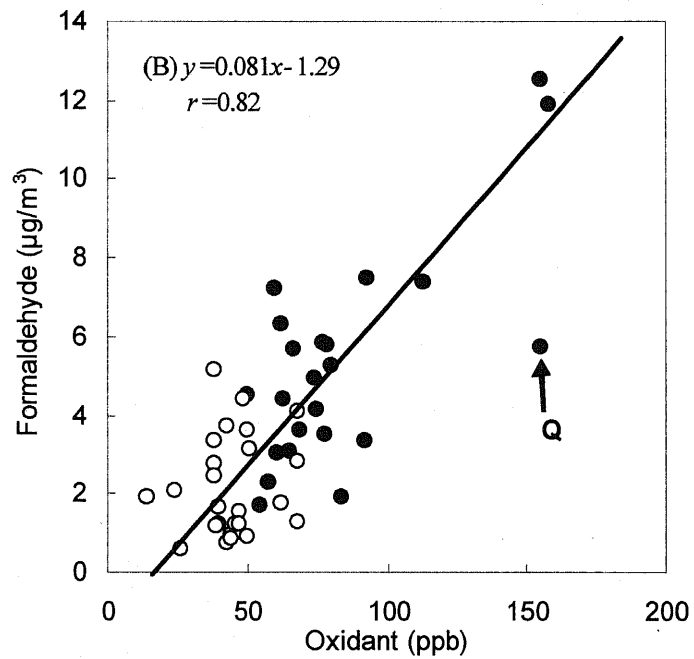
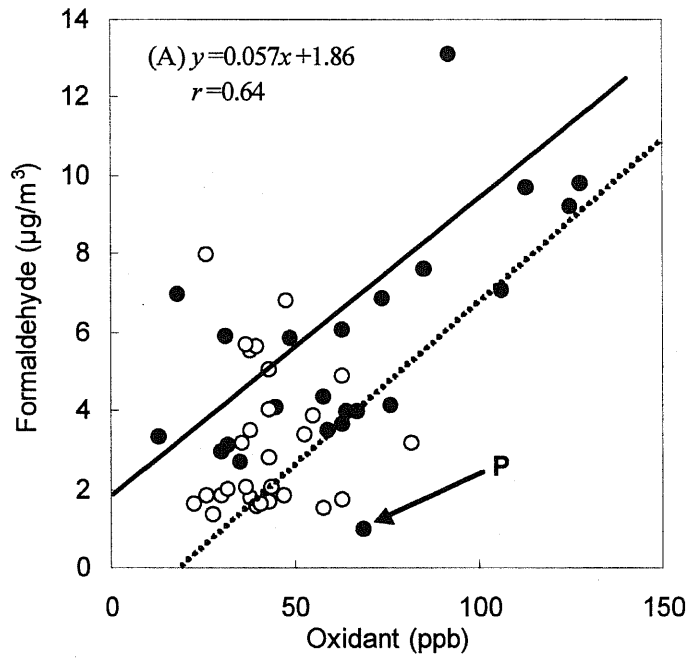


Fig. 5-3 Relationship between formaldehyde and oxidants concentrations at Ilesaki (A) and Annaka (B).  
 ○ in winter; ● in summer. Solid lines indicate the regression between the concentrations of formaldehyde and oxidants in summer. The dotted line in (A) indicates regression for Annaka.

都市並みかそれ以上であることから、光化学反応による二次生成による寄与が大きいと考えられた。一般に群馬県においては、寒候期には接地逆転層が形成されることが多く、一次排出される窒素酸化物のような大気汚染物質は、寒候期に高濃度となる。今回の観測で、接地逆転層の観測はしていないが、安中だけでなく発生源の多い伊勢崎でも暖候期の濃度が寒候期より有意に( $p < 0.01$ )高かった。群馬県は全国でも光化学オキシダント濃度が最も高い地域である。このことも、暖候期における群馬県のホルムアルデヒドの発生源は、都市部と農村部ともに光化学反応による二次生成が大きく寄与することを支持している。

### 3.3. 大気中ホルムアルデヒドとオキシダント濃度の関係

オキシダントはいくつかの光化学反応の結果生成されるため、オキシダント濃度は夜間より昼間に高くなるのが一般的である。農村地域においても、ホルムアルデヒド濃度は日内変動が大きい(Satsumabayashi et al., 1995; Müller, 1997)。したがって、ホルムアルデヒドと光化学反応の関係を調べるには、前述したように、高い時間分解能での測定が適している。しかしながら、本研究で行った 24 時間採取(ホルムアルデヒド濃度の日平均値が求まる)と光化学オキシダント濃度の 1 時間値からでも比較的是っきりした光化学反応との関連を考察することができた。

Fig. 5-2 に示したオキシダント濃度は、ホルムアルデヒドを採取時の最高濃度を表している。この濃度推移はホルムアルデヒドの濃度推移とほぼ一致しており、光化学反応がホルムアルデヒドの生成に寄与していることを支持している。そこで、これら両者の関係をはっきりさせるために、暖候期と寒候期に分けてプロットしたのが Fig. 5-3 である。暖候期においてはホルムアルデヒドとオキシダント濃度の間には有意な相関( $p < 0.01$ )が見られ、相関係数は伊勢崎および安中でそれぞれ、0.64、0.82 であった。一方、寒候期においては両地点ともに有意な相関は認められなかった。暖候期における伊勢崎の回帰直線は正の切片を持ち、これは二次生成だけでなく一次排出の影響を示していると思われる。これに対して安中ではホルムアルデヒド濃度は伊勢崎並みに高いにもかかわらず、回帰直線が正の切片を持たないことから、一次排出の影響はほとんどなかったことが示唆される。すなわち、安中における暖候期のホルムアルデヒド濃度は、ほとんどが光化学反応による二次生成によって支配されていると思われる。安中における回帰直線を一次排出の影響がない(つまり、全てのホルムアルデヒドが二次生成した)と仮定し、それを伊勢崎の測定値と比較した(Fig. 5-3 (a)における点線)。伊勢崎における暖候期のホルムアルデヒド濃度は回帰直線より上方にあり、二次生成だけでなく、一次排出の影響を受けていることが示された。

なお、Fig. 5-3 では、オキシダント濃度から予想されるより大幅に低濃度のホルムアルデヒドが観測されている(Fig. 5-3 中に、P および Q で示した)。この時はいずれも降雨が観測されており、水に対する溶解度が大きいアルデヒド類は、湿性沈着が大気中からの除去の重要な過程となっている(Baez et al., 1993; Matsunaga et al., 2007)ため、その影響と考えられる。P (2000 年 5 月)では伊勢崎市周辺のみならず、かなり強い雨が降ったため、安中にはその影響が出ていない。Q (2002 年 6 月)は試料採取開始直後から雨が降り始め、その後断続的に降雨が継続した。試料採取開始は 15 時で、それまでは晴天が続いていたため、オキシダント濃度は非常に高くなっていた。Fig. 5-3 ではオキシダントの最高濃度をプロ

ットしているため、ホルムアルデヒド濃度との乖離が大きかったと思われる。

### 3.4. ホルムアルデヒドの光化学反応による生成

Possanzini et al.(2002)はトルエンを自動車のみから発生すると見なし、光化学反応によって生成するホルムアルデヒド分率を試算した。光化学によるホルムアルデヒド生成分率 F (photochemical fraction)は次式で与えられる。

$$F=1-\rho \frac{[\text{Toluene}]}{[\text{Formaldehyde}]} \quad (1)$$

ここで、[Formaldehyde]および[Toluene]はそれぞれホルムアルデヒドおよびトルエンの大気中濃度実測値、 $\rho$  は自動車排ガス中のトルエンに対するホルムアルデヒドの比率を表す。しかしながら、特に伊勢崎においてはトルエンは自動車からだけでなく、工場等からの排出を無視することはできない。そこで、本研究では(1)式において、トルエンの代わりにベンゼンを用いることにした。すなわち、

$$F=1-\rho \frac{[\text{Benzene}]}{[\text{Formaldehyde}]} \quad (2)$$

で表される(2)式を用いて、以降の議論を進める。個々の自動車における $\rho$ を求めるには、シャシダイナモを用いた実験等が必要である。しかしながら、ここで必要なのは、日本における全体の(様々な自動車混在した状態での実走行中の)排出係数である。この場合は、トンネルを利用した実験が有用であり、欧米での測定例は多数ある(Sagebiel et al., 1996; Stachelin et al., 1998; Kristensson et al., 2004)。日本では星ら(2002 b)がトンネル実験から、自動車からのホルムアルデヒド、ベンゼンの排出係数を求めており、その値を用いて $\rho$ を計算したところ、 $\rho = 1.21$ となった。

(2)式から得られたF値とホルムアルデヒド濃度の関係をFig. 5-4に示す。使用したホルムアルデヒド濃度は日平均値なので、夜間沈降分が含まれている。さらには、乾性および湿性沈着はホルムアルデヒドの沈降に重要な役割を果たしている(Thompson, 1980)ため、降雨により大気中から急激にホルムアルデヒドが除去された場合は、F値が負になることがある(この場合、Fig. 5-4では便宜上、0としている)。夏季におけるF値が10%以下である場合は例外なく、サンプリング期間中に多少なりとも降水があったことが確認されている。夏季において、ホルムアルデヒド濃度が、自動車の影響がほとんどない安中では $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を、自動車の影響の大きい伊勢崎では $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えると、その60%が光化学反応によるものであり、場合によってはその割合は80%にも達している。F値がホルムアルデヒドの夜間沈降分も含んでいることを考えると、二次生成の割合はさらに高いと考えられ、夏季の高濃度のホルムアルデヒドは両地点とも、光化学反応による二次生成によるものが主であると思われる。

第4章において、ホルムアルデヒド同様、主として自動車排ガスから発生するベンゼンおよび1,3-ブタジエンでは、伊勢崎と安中では有意な濃度差が認められた。しかしながら、同様の発生源をもちながら、ホルムアルデヒドについては前述したように、測定期間を通して伊勢崎と安中で有意な濃度差は認められず、特に夏季においては同程度の濃度レベルであった。このように、二次生成が主要因となる物質については、たとえ発生源がなくて

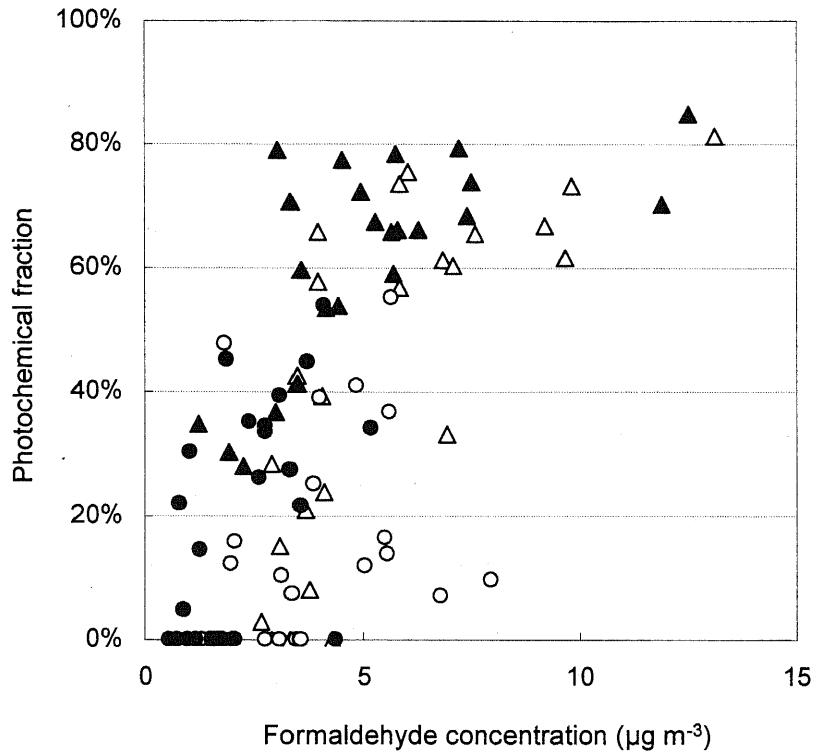


Fig. 5-4 Fraction of photochemically-produced formaldehyde vs. formaldehyde concentration:  $\triangle$  Ilesaki in summer,  $\blacktriangle$  Annaka in summer,  $\circ$  Ilesaki in winter and  $\bullet$  Annaka in winter.

も、発生源周辺とほぼ同等の濃度となる可能性があることが明らかとなった。

このように群馬県内のホルムアルデヒドはその生成および分布が光化学オキシダントに近い。光化学オキシダントは県の常時監視により1時間毎の値が観測されており、その挙動から南関東地域からの移流が指摘されている(Chang et al., 1989)。したがって、群馬県内のホルムアルデヒド濃度は外部からの移流の影響を受けている可能性があり、この場合はメソスケール汚染になるであろう。本研究では高時間分解での測定ができなかったため、ホルムアルデヒドが群馬県内に移流してくることは示すことができなかったが、今後はローカルスケールだけでなく、もう少し広範囲におけるホルムアルデヒドの挙動にも着目すべきであろう。

### 3.5. ホルムアルデヒドによる健康リスク

ホルムアルデヒドはIARCの評価ではベンゼンと同様、1(ヒトに対して発がん性のある物質)であり、他の機関においても発がん性は認められている。EPAは発がんユニットリスクを $1.3 \times 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ と定めている(製品評価技術基盤機構、2005 f)。ELCRを $10^{-5}$ レベルで管理するとすれば、その濃度は約 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であることが求められる。Fig. 5-3からわかるように、夏季においてはホルムアルデヒドとオキシダント濃度の最大値には有意な相関が認められている。安中における回帰式(Fig. 5-3 (B)参照)から考えると、一次発



生源が存在しない地域であっても、オキシダント濃度が 20 ppb 程度で既に  $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  は超過するであろう。群馬県の常時監視結果から、夏季のオキシダント濃度の最大値が 20 ppb を越えない地域は存在せず、群馬県においては、発生源がほとんど存在しない地域での冬場を除けば（一般的に人間が生活している場所を対象）ほぼ全域で、ホルムアルデヒドによる ELCR は管理レベルを超過していると考えられる。

このようにホルムアルデヒドによるローカスケールでの汚染が明らかとなっているため、そのリスクは高いと言わざるを得ない。ホルムアルデヒドの一次排出および二次生成の抑制は技術的、経済的に困難であり、直ちに ELCR を  $10^{-5}$  レベルで管理するのは現状では難しい。現段階での対策は二次生成を抑制するため、T-VOC の削減を推進するなど、地道な対策の積み重ねをしていくことであろう。また、バイオエタノールの自動車への利用も研究されているが、排ガス中のホルムアルデヒド等、アルデヒド類の増加が指摘されている（塩谷、2008）こともあり、十分なリスク評価が今後必要となるであろう。

本論文では室内空気については取り扱わないが、静岡県(Ohura et al., 2005)、中国都市部（倪ら、2007）の住居環境におけるホルムアルデヒドによる ELCR はそれぞれ  $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$  以上であるとの報告がある。ホルムアルデヒドは家屋内で発生が認められ(Liu et al., 2006)、半密閉空間である室内空気中のホルムアルデヒド濃度は屋外大気の数倍に達する(Cavalcante et al., 2006)こともある。大半の人間はおよそ 9 割を室内で過ごす(塩津ら、1998)ことを考慮すると、ホルムアルデヒドによる発がんリスクは、優先的に解決すべき問題である。

#### 4. 結論

群馬県の都市部および農村部で 55 ヶ月にわたり、ホルムアルデヒド濃度の観測を行った。その結果、都市部および農村部ともに夏季の濃度は冬季より有意に高かった。夏季においては都市部と農村部で濃度差が認められず、冬季においてのみ、都市部が農村部よりも有意に高濃度であった。冬季におけるホルムアルデヒド濃度の有意差は、一次排出量の違いを反映すると考えられた。一方で、夏季においては都市部も農村部もほぼ同濃度のホルムアルデヒドに曝露されており、一次排出量が違うにもかかわらず、両地点で濃度差がなかったのは、夏季においては一次排出を上回る二次生成が起これ、それが大気中ホルムアルデヒド濃度を支配するためであった。この二次生成の寄与率は冬季でも 50 %、夏季では 80 %にも達しており、群馬県における大気中ホルムアルデヒド濃度は主として光化学反応による二次生成に支配されていた。

これは第 4 章で取り扱った一次排出のみの物質が、主として発生源周辺に影響を及ぼすのとは対照的で、特に夏季において、群馬県内は発生源の有無にかかわらず、広範囲にわたって高濃度ホルムアルデヒドに曝露されていることが明らかとなった。この濃度レベルから考えて、ほとんどの群馬県民は  $10^{-5}$  以上の発がんリスクに曝されていると考えられる。

## 第三部 メソスケールの大気汚染

これまでは、主として群馬県内で発生する汚染物質について、住民の健康リスクという観点を変えて論じてきた。ここでは群馬県内でも発生するが、主として群馬県外部である南関東地域の大気汚染物質が群馬県の大気に及ぼす影響を考える。ここでは気流の流入経路の解析が必須となるため、トラジェクトリー計算をしている。オンラインで利用可能なモデルとして、NOAA（米国海洋大気庁）から HYSPLIT が、CGER（国立環境研究所、地球環境研究センター）からは METEX が提供されており、本研究でもこれらのモデルを利用している。ただ両モデルによる計算結果の比較は行っておらず、両モデルの違いについては本研究では言及していない。

第6章では、群馬県の山岳部で長期間酸性霧の測定を行い、群馬県内での酸性霧の実態を明らかにするとともに、この結果と三宅島噴火イベント時の霧水の測定結果を利用し、南関東地域から群馬県内への物質の移流について考察した。

第7章では、平野部の前橋と山岳部の赤城山で粒子状物質および無機ガスを長期間測定し、南関東地域からの汚染物質が群馬県の大気に与える影響の大きさについて試算した。

## 第6章 群馬県山岳部における酸性霧の観測

### 第1節 赤城山と榛名山における酸性霧の長期間調査

#### 1. はじめに

酸性降下物は現在の環境問題の重要な一部分を占めている。群馬県では前橋に降った強酸性雨(関口ら、1983)を契機に、酸性降下物に関する研究が推進されてきた。これまでは、主として雨が研究の対象であったが、霧水中の酸性物質は雨の10～50倍濃く(Stumm et al., 1987)、生態系への影響が懸念(Cox et al., 1989; Braun and Flückigera, 1989)されるようになった。そのため、国内外問わず霧の化学成分の観測が行われてきた(Fuzzi et al., 1985; Schemenauer et al., 1995; Igawa et al., 2001; Aikawa et al., 2005; Kim and Kim, 2006)。その結果、pH 3以下の強い酸性霧が北アメリカやヨーロッパで発生していることが明らかとなった(Johnson et al., 1987; Munger et al., 1983)。日本でも神奈川県の大山において、pH 1.95という極めて強い酸性霧が観測された(森ら、1997)他、乗鞍岳(Minami and Ishizaka, 1996)ではpH 3.3、六甲山(Aikawa et al., 2001)ではpH 2.3と強い酸性の霧が各地で観測されている。

標高の高い地域では霧が頻発するため、霧による酸性物質の降下量は雨によるそれを上回る(Vong et al., 1991; Igawa et al., 2002)ことがあり、濃度だけでなく降下量の面からも生態系への影響が雨より大きい場合がある。したがって、山岳部における霧による酸性降下物の降下量を把握する必要があるが、日本における研究はごくわずか(小林ら、1999; Igawa et al., 2002)である。これは、降下量の見積もりに必要な山岳部における霧水観測データが不足していることが一因となっている。山岳部における霧の観測は多大な労力を要するため、特に日本での長期間にわたる観測データはごく限られた地域(Igawa et al., 2001; Aikawa et al., 2005)でしか得られていない。群馬県内における霧の観測は、村野ら(1985)が赤城山において行っており、強い酸性霧の発生が報告されている。しかしながら、村野らの観測は初秋に二週間程度行われたに過ぎず、赤城山における酸性霧の全貌を把握するまでには至らなかった。群馬県は赤城山では1993年から現在に至るまで、榛名山では1994年から1998年まで霧水を採取、分析してきた。ここでは、赤城山と榛名山で同時期に霧水を観測した1994年から1998年までの5年間の結果を報告するとともに、両地点における霧水の性状の差異について検討し、群馬県山岳部における大気汚染の特徴について述べる。

#### 2. 実験方法

##### 2.1. 採取地点の概要

観測フィールドである赤城山と榛名山は群馬県のほぼ中央部に位置し、利根川を挟んで直線距離でおよそ30 km離れている。両山は関東平野のちょうど終端部にあり、発生する霧は主として斜面を登る水蒸気の断熱膨張による滑昇霧(Ikeda et al., 1989)である。赤城山に発生する霧と南関東地域からの大気汚染物質の移流については池田ら(1995)がとりまとめを行っている。

観測地点の標高は赤城山および榛名山で、それぞれおよそ1500 m、1200 mである。観

測を行った期間における平均年間雨量は榛名山(1628 mm)が赤城山(1339 mm)より有意に多かった。夏季には最高気温が 30 °C に達する一方、冬季では -10 °C 以下まで低下し、平均気温はおよそ 20 °C である。霧の観測期間は 1994 年 5 月～1998 年 11 月、ただし、各年の冬期間(12 月～4 月)は積雪あるいは装置の氷結により観測不能であるため、観測を行っていない。

## 2.2. 試料採取と分析方法

霧水の採取は CALTECH-type (Jacob et al., 1985) の自動霧水採取装置(碓井工業研究所製、FWG-800)を用いた。この装置は、霧センサー部、霧水捕集部、制御部、霧水貯蔵部の 4 つの部分から構成されている。センサー部が霧を感知すると、霧水捕集部が起動され、霧を含んだ空気をおよそ 20 m<sup>3</sup>/min の流速で吸引する。吸引された霧滴がテフロン製の細い糸(細線)を張ったスクリーンに衝突することにより、霧水試料として捕集される。このため、この方式の装置では霧を 100% 捕集することはできず、霧滴の大きさや、周囲の気象条件によって捕集効率が決定される。本装置の捕集効率は装置を赤城山に設置し、霧滴半径を 5 μm と仮定した場合、0.74 である。なお、この装置は雨と霧をほぼ分離でき、採取されたサンプル中への雨水の混入は無視できる。

採取された霧水は、霧水貯蔵部へと流下し、5 °C 以下に保たれた冷蔵庫中にあるポリエチレン製ボトルに貯蔵される。ボトル 1 本の容量は約 60 ml で、霧の発生から消失までの間、全ての霧水が採取量に応じた本数のボトルに採取される。霧が発生していない状態が 3 時間以上継続した後、再び霧が発生した場合は別の霧と定義し、改めて新しいボトルに霧水が採取される。霧水捕集部のスクリーンは自動洗浄されないため、隔週でボトルの回収を行ったときに蒸留水で洗浄した。この装置の運転状況は全て制御部で管理・記録され、小型のプリンターでその内容が出力される。

霧水採取装置は赤城山および榛名山ともに地上約 1.5 m に据え付けられた。捕集された霧水は採取量を測定した後、直ちに分析に供した。分析項目は、pH (pH 電極法、HM-60V、東亜 DKK 製)、電気伝導度 EC (CM-60V、東亜 DKK 製) および主要無機イオン (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、イオンクロマトグラフ法、IC-7000RD、横河アナリティカルシステムズ製) である。

分析結果は EPA (EPA, 1984) の方法に従い、電気伝導度の計算値と実測値の比およびイオンバランスを求めることで評価した。いずれの比も ± 20 % 以内に収まっていれば、分析が正常に行われたと判断した(Lange et al., 2003)。

## 2.3. データ解析

霧水成分データは Kolmogorov-Smirnov 検定により、対数正規分布に従うことが確認された。赤城山および榛名山での霧水の違いについては、*t* 検定あるいは Mann-Whitney ノンパラメトリック検定を用い、*p* 値が 0.05 未満を有意とした。

霧の濃度(Liquid water content, 以下、LWC)は  $LWC (mg/m^3) = w/(v \times f)$  により求めた。ここで *w* はボトルに採取された霧水の重量(mg)、*v* はそのときに吸引した空気量(m<sup>3</sup>)、*f* は Jacob et al. (1985) の方法によって計算された装置の霧捕集効率で、前述したようにこの装

Table 6-1 Summary of fog events at Mts. Akagi and Haruna. (1994-1998)

	Mt.Akagi	Mt.Haruna
investigation period	1994.5.2 -1998.12.1	1994.7.20 -1998.11.13
total duration of observation(A)	17717h05min	14428h39min
fog event		
event number	397	225
sampling number	204	125
total duration (B)	2777h31min	1451h27min
rate(B)/(A)×100	15.7%	10.1%
Max. duration	48h03min	114h56min
mean LWC	74 mg /m <sup>3</sup>	63 mg/m <sup>3</sup>

置では 0.74 とした。

トラジェクトリー解析には国立環境研究所地球環境研究センターにより開発された Meteorological Data Explorer (METEX) を使用した。METEX はトラジェクトリーをオンライン(URL: <http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html>)で計算することができる。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 赤城山および榛名山における霧の発生状況

両地点における霧の発生状況を Table 6-1 に示す。多くの霧は夜中から明け方にかけて発生した。霧の発生時間割合および LWC とともに赤城山の方が大きく、成分濃度が同じならば、霧による酸性物質沈着量は赤城山の方が榛名山より多い。赤城山と榛名山で、それぞれ延べ 397 および 225 回の霧を観測したが、霧水を採取できたのはそのうち、204 および 125 回であった。これは、発生する霧が極めて薄かった、あるいは短時間であったため、分析に必要な霧水量を確保できなかったことが主たる原因である。

Fig. 6-1 は霧の発生時間のヒストグラムである。赤城山では 1 時間以下の短い霧が全体の 30%程度であるが、榛名山では 60%に達している。10 時間以上の長時間にわたる霧は赤城山、榛名山ともに同等の割合であった。霧発生時間の中央値は赤城山、榛名山でそれぞれ 4.3 時間、3.0 時間であった。

年間の霧発生率および降水量を Fig. 6-2 に示す。一般的に、霧の発生率は降水量に影響されると考えられるが、我々の測定ではそれら両者の間に有意な相関関係は見られなかった。これは前述したこの地域の霧は主に滑昇霧である、という説を支持している。すなわち、降雨とは関係なしに発生する滑昇霧が多いために、降水量との相関が見られなかったのであろう。

#### 3.2. 霧水の化学組成

##### 3.2.1. 赤城山と榛名山における霧水に対する海塩の影響

両地点における、霧水成分濃度の 5 年間の加重平均値を Table 6-2 に示した。また、他の観測地点における濃度も比較のため並記してある。この中で、(4) Mt. Bamboo および(5) Mt. Rokko は海の近くに位置しており、主として海塩から供給されると言われている。

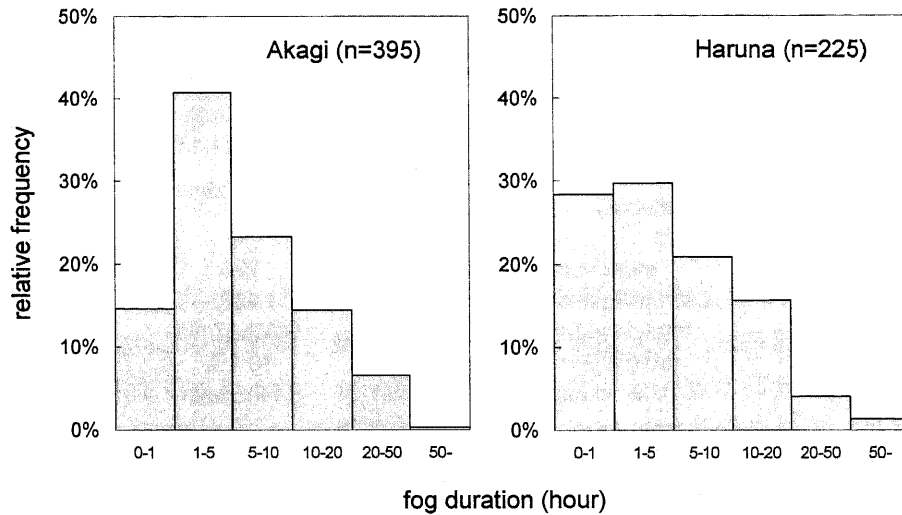


Fig. 6-1 Duration of fog events at Mts. Akagi and Haruna.

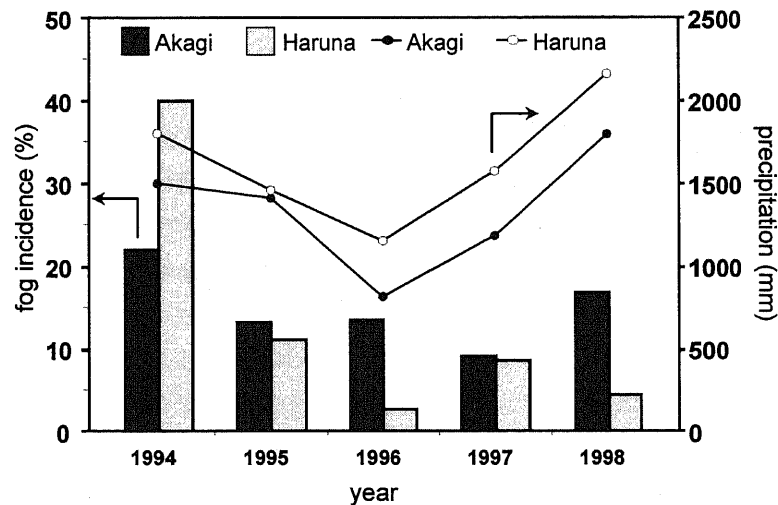


Fig. 6-2 Annual changes in incidence of fog (bar) and precipitation. The precipitation is the total value from May to November during each year.

(Mamaney, 1987)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、および  $\text{Cl}^-$  の比率が、内陸地域と比較して大きい。これは、 $\text{NaCl}$  のような粗大粒子は、大気中での沈降率が大きく、結果として長距離輸送されにくいことによるものであろう。霧水中の硫酸イオンは、海塩および二酸化硫黄のような大気汚染物質の両方から生じる。そこで、ナトリウムを全て海塩由来と仮定し、霧水中硫酸イオンへの海塩の寄与率  $r$  を次式によって計算した。

$$r = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{fog}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sea}}}{[\text{Na}^+]_{\text{sea}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{fog}}}$$

Table 6-2 Parameters for the fogwater collected at Mts. Akagi and Haruna and comparison with other studies. The range of concentrations is shown in parenthesis.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Mt. Akagi <sup>#</sup>	Mt. Haruna <sup>#</sup>
Altitude (m)	1332	1000	—	1100	800	1500	1200
EC (mS/m)	—	14.2	12.5	18.2	—	14.6 (0.33-132)	16.3 (1.1-74.7)
pH	3.84*	4.29	3.69	4.08	3.77*	3.71 (2.7-7.14)	3.73 (2.94-6.58)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	191	547	192	117	264	338 (4.1-2442)	452 (31.6-2327)
K <sup>+</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	—	9.7	2.4	24	15	12 (0.77-145)	16 (2.0-132)
Na <sup>+</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	78	30	5.0	718	247	57 (<0.5-1056)	55 (0.8-1139)
Ca <sup>2+</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	13	20	14	48	61	21 (<0.5-873)	20 (1.2-488)
Mg <sup>2+</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	—	5.0	3.6	64	36	9.8 (<0.5-178)	9.2 (<0.5-260)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	104	210	148	177	157	122 (2.9-1368)	130 (12-669)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	164	409	125	88	301	303 (7.4-4250)	370 (18-3377)
Cl <sup>-</sup> (μmol l <sup>-1</sup> )	54	31	11	795	230	110 (3.4-1669)	128 (4.9-1769)

(1) Kmiec et al., 1998; Mt. Sudeten, Poland

<sup>#</sup> this study

(2) Wrzesinsky et al., 1998; Waldstein, Germany

\* calculated from H<sup>+</sup> concentration

(3) Anderson et al., 1998; Mt. Whiteface, U.S.A.

(4) Lin and Peng, 1998; Mt. Bamboo, Taiwan

(5) Aikawa et al., 2005; Mt. Rokko, Japan

ここで、[Na<sup>+</sup>]<sub>fog</sub> および [Na<sup>+</sup>]<sub>sea</sub> はそれぞれ霧および海水中のナトリウムイオン濃度、[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>fog</sub> および [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>sea</sub> は霧および海水中の硫酸イオン濃度を表す。赤城山および榛名山における霧水では、ほとんどのサンプルにおいて、*r* は 5 % 以下であり、霧水中の硫酸イオンは主として大気汚染由来であることが示唆された。

### 3.2.2. 塩化物イオンの起源

Fig. 6-3 は霧水中の塩化物イオンとナトリウムイオンの関係を示したものである。両地点の霧水とも、その構成比は似ている。すなわち、多くの霧水において海塩の構成比より塩化物イオン濃度が過剰であり、この現象は他の地域の観測（井川ら、1991; Millet et al., 1996; Watanabe et al., 1999）でも報告されている。この原因の一つには、観測地点周辺に存在する廃棄物焼却炉などから発生する塩化水素ガスが、霧に取り込まれたことが挙げられる（Millet et al., 1996; 森ら、1997）。

別の理由として、大気中で海塩が硫酸あるいは硝酸ガスとの置換反応が考えられる（指宿、1987; Pósfai et al., 1995）。この反応で塩化水素ガス、硫酸および硝酸エアロゾルが生成される。これらのエアロゾル（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub> など）は NaCl と同様、粗大粒子であるため、移流の過程で沈降し易いであろう（井川ら、1991）。それに対し、塩化水素ガスは沈降することなしに、赤城山あるいは榛名山まで到達する。移流中に塩化水素ガスの一部はアンモニアガスと反応し、NH<sub>4</sub>Cl 粒子を生成する。この NH<sub>4</sub>Cl 粒子は微小粒子であるため、先に述べた Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や NaNO<sub>3</sub> 粒子より容易に関東内陸の山岳部まで運ばれると思われる。したがって、塩化水素ガスおよび塩化アンモニウム粒子が移流中に生成され、これが霧水中の塩化物イオンを押し上げていると考えられる。このことは、海塩比率より大過剰な塩化物イオンが観測される多くの霧水では、硫酸および硝酸イオン濃度も高いという事

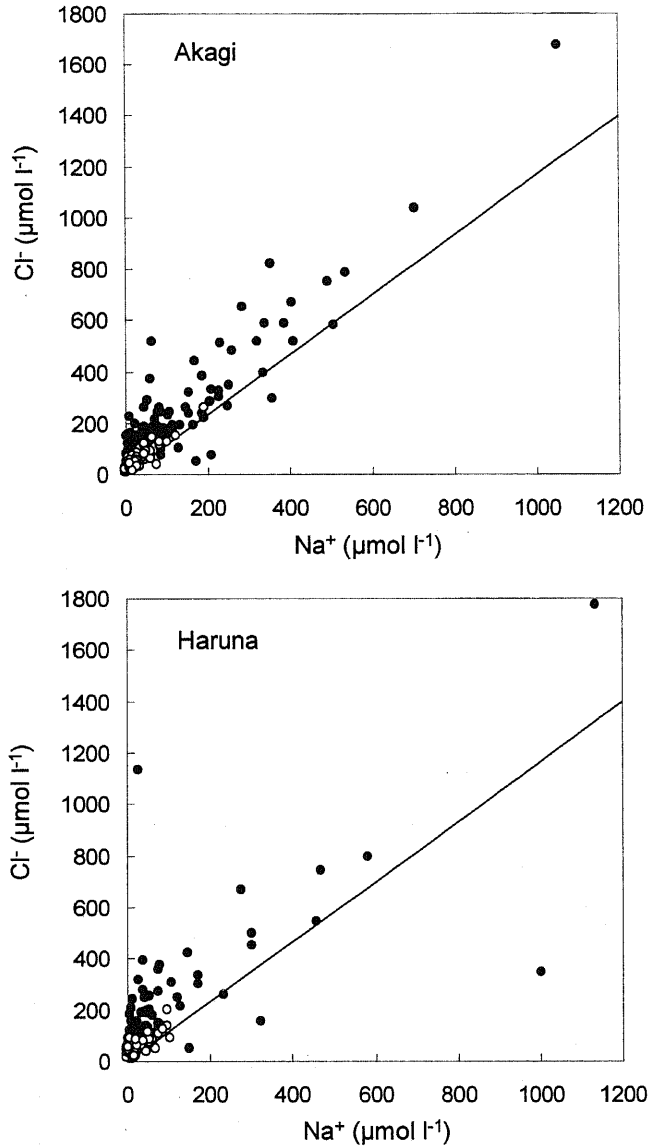


Fig. 6-3 Relationship between chloride ion and sodium ion concentrations in fogwater at Mt. Akagi (upper panel) and at Mt. Haruna (lower panel). ○, total concentration of sulfate and nitrate is below 400  $\mu\text{eq/l}$ . ●, total concentration of sulfate and nitrate is 400  $\mu\text{eq/l}$  and above. Solid line indicates the ratio in seawater.

実からも支持される (Fig. 6-3 参照)。これは、大気が非常に汚染されており、上記の反応が促進されていることを意味する。さらに、このような塩化物イオンが過剰に含まれる霧水が観測されたときの後方流跡線は、南あるいは西の沿岸地方から大都市圏を通過し、赤城山および榛名山へ向かっている。

### 3.2.3 霧水中の主要イオン

Fig. 6-4 はそれぞれの地点における霧水成分の平均組成を、pH が 4 以上と 4 以下に分けて示したものである。両地点ともに、アンモニウムイオン、硫酸イオンおよび硝酸イオン



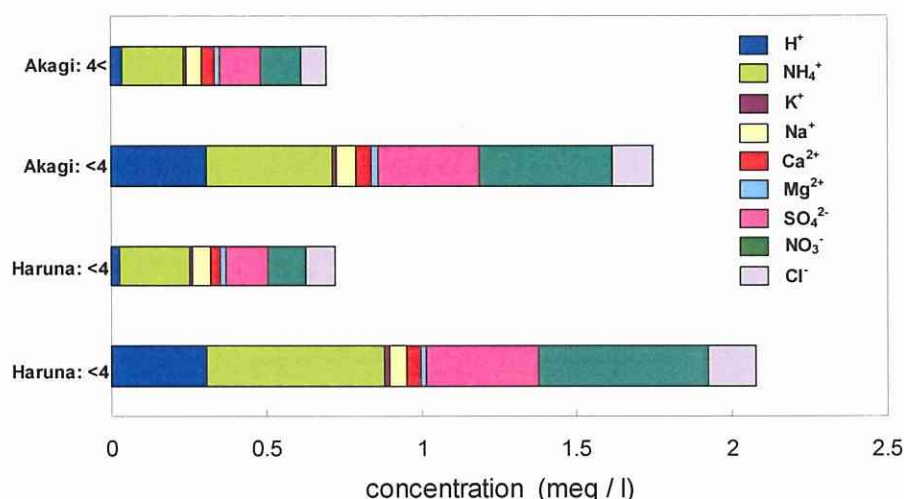


Fig. 6-4 Fogwater composition at Mts. Akagi and Haruna, at pH <4 and pH > 4.

が多くを占めており、霧水 pH が低いと、それらの濃度は高くなっていた。一方、その他のイオン成分、特に Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>および Mg<sup>2+</sup>といった、主として自然起源とされる成分は pH によらずほぼ一定であった。これは、人為的な大気汚染が霧水の酸性化に寄与していることを示唆する。両地点における霧水 pH の平均値および分布ともに、有意差は認められなかった。

観測された霧のうち、およそ半分が pH 4 以下であった。アンモニウムイオン濃度を除いて、両地点でイオン成分濃度に有意差は認められなかった。アンモニウムイオン濃度が榛名山で有意に高かったことについては、榛名山の観測地点のそばにアンモニアガスの発生源があったためとも考えられるが、その特定には至らなかった。この地域において、アンモニアガスの最大の発生源は、畜産や施肥といった農業である。こうした発生源からのアンモニアガスは多くが地表付近で発生し、大気中濃度は近傍の発生源の影響を強く受けることが指摘されている(Asman and Janssen, 1987)。

アンモニウムイオンと硫酸および硝酸イオン濃度の関係を Fig. 6-5 に示した。これら三者の間には Table 6-3 に示すように強い相関関係が認められ、霧滴の核になっているのは、硫酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウムがほとんどであることが示唆された。アンモニウムイオンは多くの場合において硫酸イオンより過剰に存在するが、硝酸イオンに対しては、不足しており、硝酸イオンの起源は硝酸アンモニウムの他に存在すると考えられる。夏季において、赤城山および榛名山でのエアロゾルの主成分は硫酸アンモニウムであり、硝酸アンモニウムはむしろ低濃度となる（これについては第 7 章で述べる）。これは、暑い時期には NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 粒子は容易に NH<sub>3</sub> ガスと HNO<sub>3</sub> ガスに分解するためである。このことは、空気中の NH<sub>3</sub> ガスと HNO<sub>3</sub> ガスが霧によって取り込まれる事を意味する。大気中に存在するアンモニアガスは霧水を中和する主要物質であり、カルシウムイオンやマグネシウムイオンは霧水中の濃度が低く、中和成分としては十分な量ではない。赤城山において我々は、アンモニアガスに対して過剰の硝酸ガスをしばしば観測している。この結果から、群馬県山岳部における霧水 pH の低下は、アンモニアガスより過剰に存在する硝酸ガ

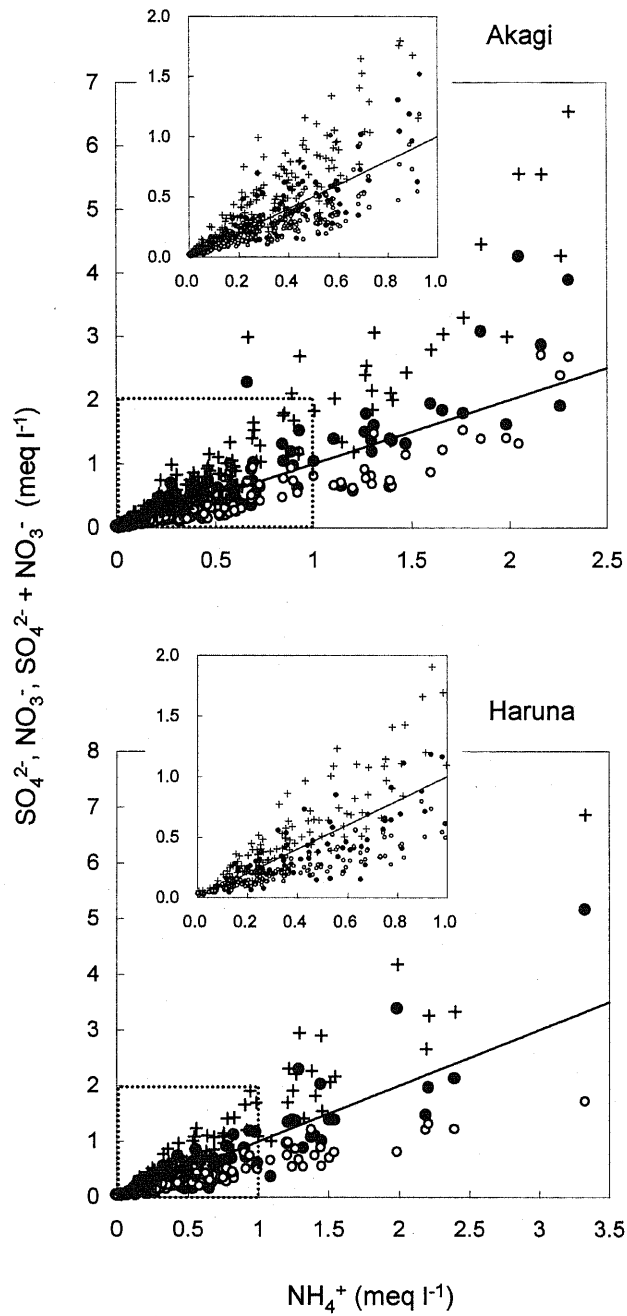


Fig. 6-5 Relationship between concentrations of ammonium ion and major anions (sulfate ion, nitrate ion) in fogwater at Mt. Akagi (upper panel) and Mt. Haruna (lower panel). ○, sulfate ion; ●, nitrate ion; +, sum of sulfate and nitrate ion. Solid lines indicate the neutral point of the two major anions by ammonium ion.

Table 6-3 Correlation coefficients among sulfate, nitrate, and ammonium ions in fogwater at Mt. Akagi (bold) and Mt. Haruna (regular).

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		<b>0.875</b>	<b>0.895</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.851		<b>0.918</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.904	0.949	

スが霧によって取り込まれた結果、起こると考えられる。

### 3.3. 個別の霧に着目した両地点における霧水の比較

#### 3.3.1. 霧水成分の詳細な経時変化

前述したように、霧の5年間にわたる長期観測結果を平均すれば、赤城山と榛名山に発生する霧にはアンモニウムイオンを除いて有意差が認められなかった。しかしながら、個別の霧に着目すると、その成分の経時変化には違いが見られる。この観測期間中、赤城山と榛名山でほぼ同時刻に霧水を捕集できた事例が8回あった。このうち、霧水 pH が有意に異なる事例は2回であったが、ほとんどの事例において、その成分の経時変化は大きく異なっていた。Fig. 6-6 に 1994 年 9 月 22 日に発生した霧水中の主要イオンの大気中負荷  $C_{air}(\text{nmol}/\text{m}^3)$  の経時変化を示す。なお、 $C_{air}$  は次式によって定義される (井川ら、1991)。

$$C_{air} = C_{fog} \times LWC$$

ここで、 $C_{fog}$  は霧水中の成分濃度 ( $\mu\text{mol}/\text{l}$ ) を表す。ただし、霧水の密度は 1 g/ml とした。Fig. 6-6 に示した事例では、グラフにある4つの主要イオン (水素イオン、アンモニウムイオン、硫酸イオンおよび硝酸イオン) で全成分の 90 % を占めていた。急激なイオン負荷の上昇が赤城山では2回、榛名山では1回観測されている。イオン負荷の最初のピーク (9/23、0:30) は赤城山と榛名山両方で見られる。全成分が同時に高負荷になっていることから、これは霧滴の物理的性状がより細かいものに変化し、結果として高濃度になった (Schell et al., 1997)、あるいは、汚染空気が移流してきたことによるものであろう。それに対して、2回目のピーク (9/23、2:15) では赤城山での硝酸イオンと水素イオン負荷だけが急激に高くなっている。これはアンモニアガスが欠乏している状態で、硝酸ガスが霧に取り込まれ、pH の低下を伴ったものであろう。硝酸ガスが直接排出され、その排出源が赤城山周辺にあるとは考えにくい。この硝酸ガスは外部から赤城山だけに移流してきたものと考えられる。赤城山と榛名山は 30 km 程度しか離れていないにもかかわらず、このように異なる気塊の影響を受ける可能性があることは注目すべき事である。

#### 3.3.2. 流跡線解析

Fig. 6-7 は pH 3 以下の霧水が観測された時における、後方流跡線である。いずれの霧水も EC が 70 mS/m 以上であり、高度に汚染されていた。流跡線の起点は赤城山および榛名山の麓である前橋市、高度 300 m の地点である。赤城山で汚染された霧が観測された時の後方流跡線は、全て関東平野南部を通過しており、赤城山の霧水は南関東地域の大气汚

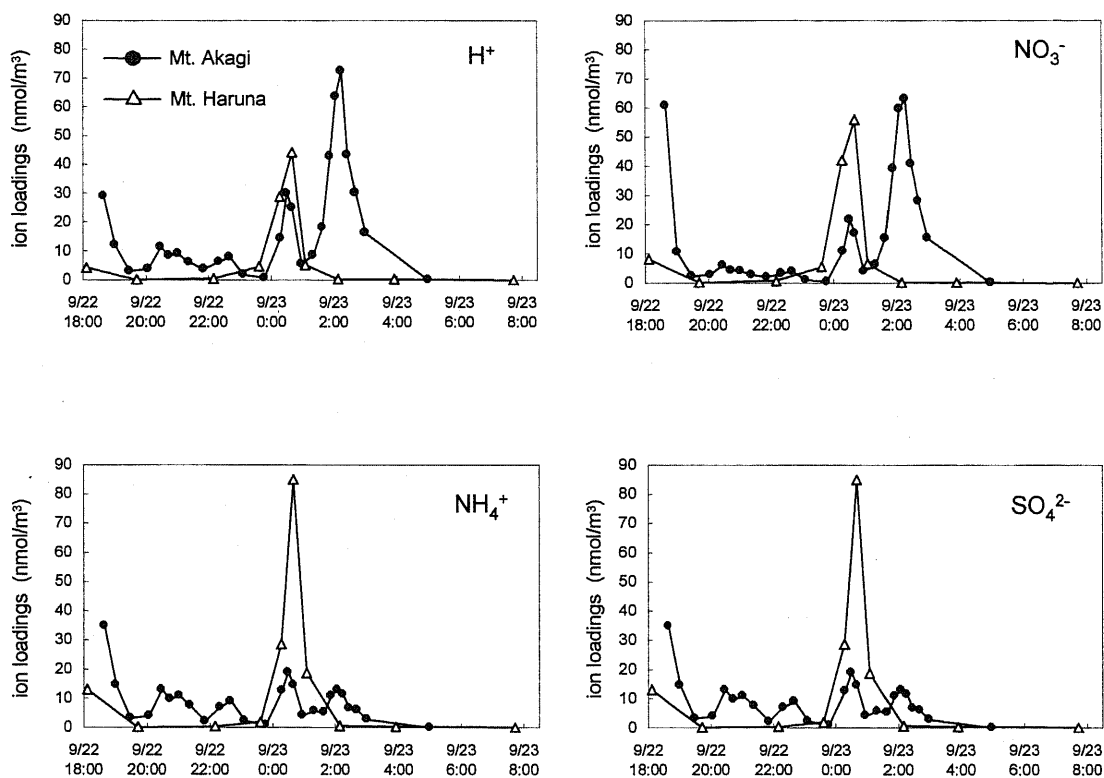
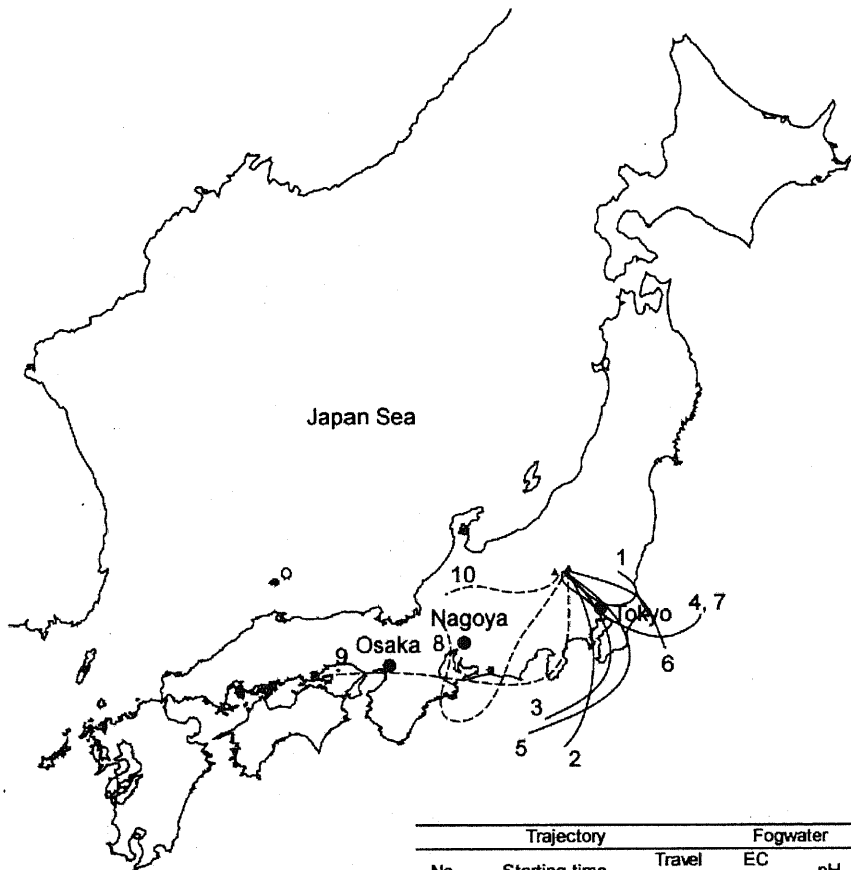


Fig. 6-6 Fog components in air over time at Akagi (closed circle) and Haruna (open triangle) on 22 September, 1994.

染に影響されていると考えられる。それに対し、榛名山で高度に汚染された霧が観測されたときの後方流跡線が関東平野を通過しているのは、わずかに1本である(Fig. 6-7, No. 7)。No. 10の後方流跡線は、時間を遡っても大都市の上空を通過しておらず、ほとんどが山岳部の周辺からの気塊であった。榛名山周辺で汚染の可能性も否定はできないが、この時の霧は、 $\text{Na}^+$ のような主として自然(海塩)起源の成分も含め、全ての成分が赤城山の5~9倍の高濃度であったことから、3.3.1.で述べたように、霧滴の粒径分布が赤城山より細かった、霧採取スクリーン上で霧水の濃縮が起こった、あるいはその両方の可能性が高いと思われる。他の2本の後方流跡線(No. 8, 9)は、名古屋や大阪といった大都市の上空を通過している。榛名山における霧は南関東地域だけでなく、これらの大都市圏の大気汚染の影響をも受けていることが示唆された。

Fig. 6-8には清浄な霧(pH 5.5以上かつ、ECが2 mS/m以下)が発生したときの後方流跡線の典型的な13例を示した。いずれの霧水採取時も降雨が観測されている。汚染された霧とは異なり、この場合の後方流跡線は様々な方向を示しており、赤城山と榛名山での違いも認められない。多くの後方流跡線が、清浄な地域と考えられる東北地方の山岳部、あるいは太平洋上から、大都市の上空を通らずにやって来ている。No. 4, 9, 11および13の流跡線は大都市または工業地域の上空を経由している。これら4事例の霧が観測されたときは、いずれも前日から降雨が継続しており、雨によって汚染物質が除去されたと考えられる。



No.	Trajectory		Fogwater	
	Starting time	Travel time (h)	EC (mS/m)	pH
1	1994.9.9	20:00 24	79	2.86
2	1995.5.10	20:00 24	132	2.82
3	1995.6.18	14:00 24	102	2.80
4	1995.10.23	22:00 24	78	2.89
5	1996.7.20	10:00 24	116	2.72
6	1996.7.20	21:00 24	76	2.89
7	1995.10.23	22:00 24	75	2.94
8	1998.7.1	23:00 72	81	2.97
9	1998.7.7	21:00 48	79	2.95
10	1998.10.31	22:00 24	125	2.80

Fig. 6-7 Back trajectories of the air mass arriving at the foot of Mts. Akagi (solid lines, no. 1-6) and Haruna (dotted lines, no. 7-9) when the highly polluted fogwater (pH <3) was observed.

#### 4. まとめ

5年間、赤城山と榛名山で霧水の測定を行った結果、アンモニウムイオンを除いて両地点の霧水成分に有意差は認められなかった。しかし、霧の発生率および霧水量では赤城山の方が多く、霧水による環境負荷は赤城山の方が高いと考えられた。また、両地点で同時に発生した霧においても、その成分が大きく異なる場合があり、短期間の調査ではその地点の霧水の実態を必ずしも解明できないことがわかった。

硫酸イオンの95%は大気汚染によるものと考えられ、加えて硝酸イオンが両地点における霧水酸性化に大きく寄与していた。大気中のアンモニアガスは霧水の中和に関して、重要な役割を果たしており、カルシウムやマグネシウム等の成分の中和能はほとんど認められなかった。霧水の酸性化は、硝酸ガスがアンモニアガスを大きく上回る濃度で霧水に

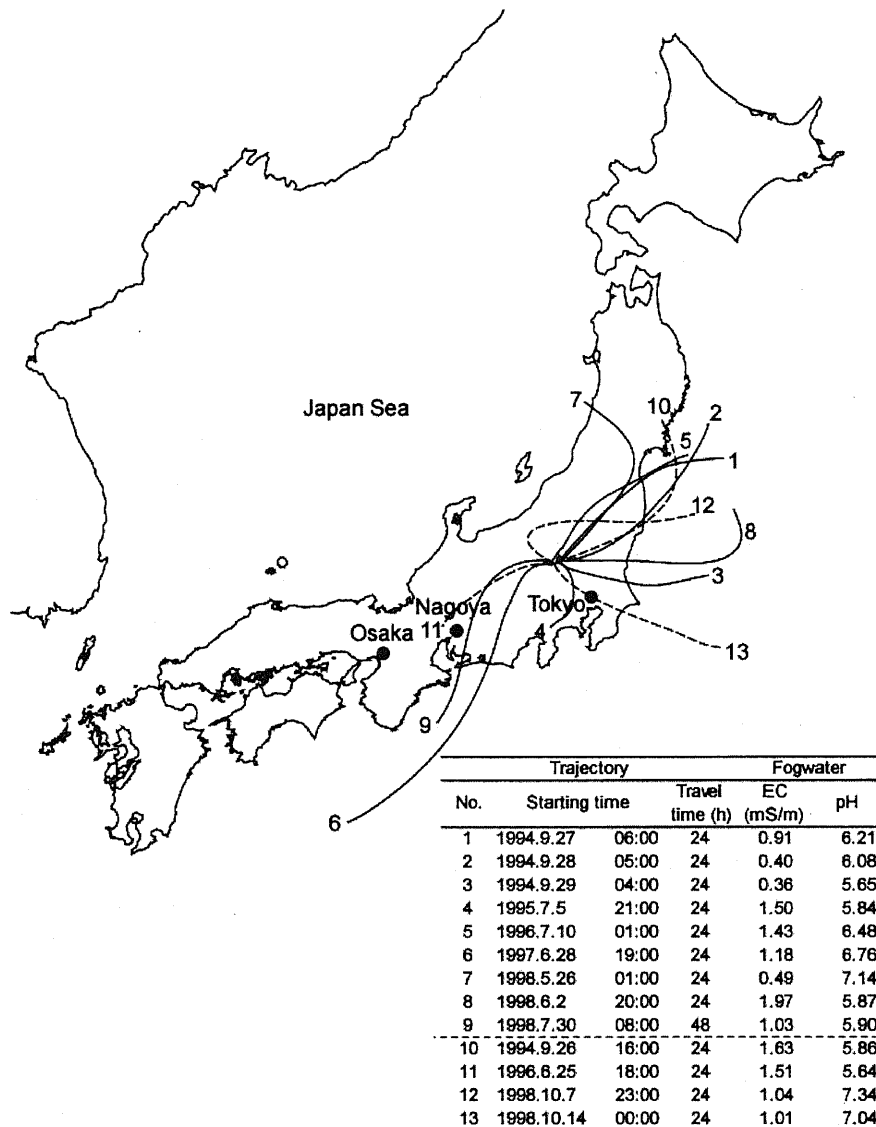


Fig. 6-8 Back trajectories of the air mass arriving at the foot of Mts. Akagi (solid lines, no. 1-7) and Haruna (dotted lines, no. 8-13) when clean fogwater was observed.

吸収されたときに起こることがわかった。

流跡線解析結果から、南関東地域の大气汚染は群馬県山岳部に発生する霧水の酸性化に寄与すると考えられ、特に榛名山においては、大阪や名古屋といった西日本の大都市の大气汚染の影響も受けている可能性が示唆された。

## 第2節 三宅島噴火が赤城山の霧水に与えた影響

### 1. はじめに

三宅島の火山活動が2000年夏から活発になった。この火山活動によって放出された二酸化硫黄は世界でも最大規模であり(風早、2001)、関東から近畿地方の各地にかけて高濃度の二酸化硫黄が観測された(横田、2001; 山川・山神、2001)。また、三宅島からの火山ガスが降水に影響を及ぼした例は数多く報告されている(例えば米屋ら、2001; 松本ら、2002)。群馬県は三宅島から200 km以上離れているが、2000年8月28日には県内の大気汚染常時監視局において200 ppb (v/v)以上の二酸化硫黄が記録されたことから、三宅島で発生した火山ガスが群馬県へも到達していると考えられた。これは、暖候期において、南関東地域からの汚染された大気が関東内陸部の赤城山まで流れてくる(池田ら、1995)という報告を強力に支持している。

前節では、赤城山において酸性霧の調査を長期にわたって行った結果、赤城山の霧水は首都圏からの大気汚染の影響を受ける可能性について述べた。霧は雨より汚染物質を取り込みやすいため、火山ガスが赤城山に到達すれば、その影響は霧水成分に必ず現れるはずである。本研究での霧水観測では、ある程度の高時間分解能で霧水を採取しているため、火山ガス移流の様子を経時的に把握できることが期待できる。また、この事例解析は火山ガスを汚染された気塊と置き換えれば、南方からの関東内陸部への大気汚染物質移流の直接的な証拠になると考えられる。ここでは2000年5月から2001年12月までの間、赤城山で観測された霧について、三宅島噴火前後での成分の違いおよび火山ガスの影響を受けた典型的な霧水の事例について報告し、関東域での大気汚染物質の移流について考察した。

### 2. 調査方法

群馬県勢多郡富士見村(現、前橋市富士見町)の国設赤城測定所(標高約1500 m、以下、赤城山)で霧の観測および捕集を行った。観測期間は2000年4月28日~12月12日および2001年4月16日~12月7日である。調査地点に自動霧水捕集装置(大昌エンジニアリング、DFC-1100、Fig. 6-9参照)を設置し、無人で霧水の捕集を行った。この装置は前節において用いた装置の改良版とも言えるもので、霧採取の基本的な仕組みは同じである。前装置とのデータの継続性については、2年間の並行運転試験を実施し、装置間で霧の感知、採取された霧水成分に大きな差異はないことが確認されている(田子ら、2001)。

採取された霧水量を測定した後、pH(ガラス電極法)、EC(電気伝導率計)および主要イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) (イオンクロマトグラフ)を測定し、霧水成分濃度を得た。3時間以上継続して霧が消滅した後、霧が再び発生した場合には、別の霧として扱った。特に断りのない限り、霧水成分の平均値は各ボトルの成分濃度を霧水量で重み付けして算出した(単位:  $\mu\text{eq/l}$ )。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 霧水成分の変化

霧水成分の構成比はその採取場所によって特徴が見られる(Millet et al., 1996)。乗鞍岳で

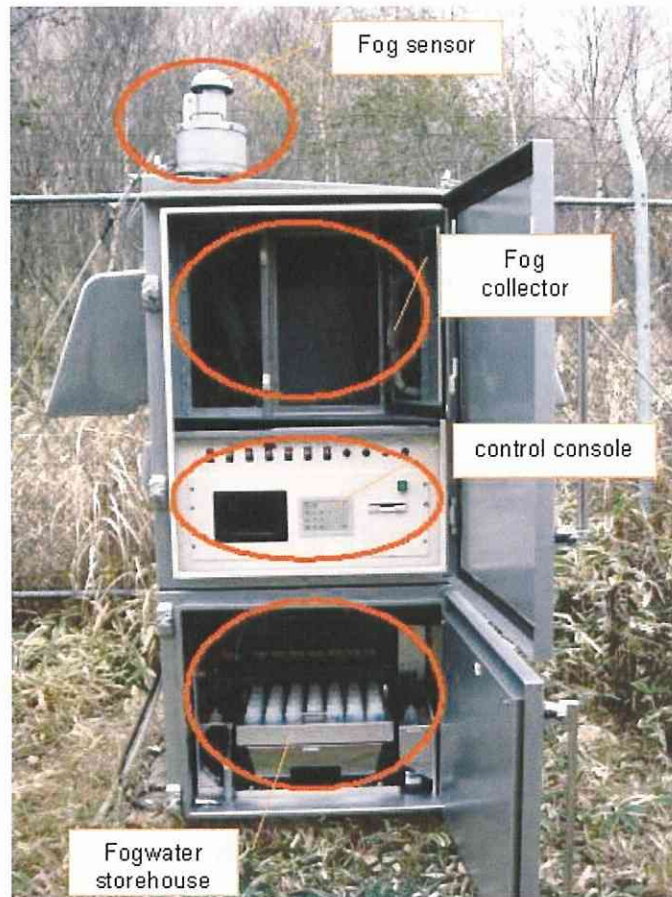


Fig. 6-9 The new active strand fogwater collector (DFC-1100).

は (Minami and Ishizaka, 1996; Watanabe et al., 1999) 硫酸イオンが主成分の霧水が、筑波山では (環境庁、1981) 硫酸イオンと硝酸イオンがほぼ同じ濃度の霧水がそれぞれ観測されている。大山においては (環境庁、1981) 硝酸イオンを主成分とする霧水が観測され、その後、井川らが長期間にわたって継続的に酸性霧の観測を行い、大山における霧水の酸性化には硝酸の寄与が最も大きいことを報告 (Igawa et al., 1998; 井川、1999) している。赤城山においては (村野ら、1985) 硝酸イオンが硫酸イオンの 2 倍の濃度を示す霧が観測されている。

Fig. 6-10 には 1996 ~ 2001 年までの 6 年間、赤城山で得られた霧水の pH、非海塩性硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度および硝酸イオンと非海塩性硫酸イオンの比、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  (以下、N/S と略す) の年平均値を示した。N/S は 1999 年までは 1 を超えており、前節で行った観測で、赤城山でも大山と同様、霧水の酸性化には硝酸、それも硝酸ガスの取り込みの寄与が大きいとの結論が得られている。ところが、三宅島噴火後の 2000 年以降、N/S は急激に低下し、1 を下回った。 $\text{NO}_3^-$  濃度は 6 年間ほぼ一定であったのに対し、2000 年は  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度の急上昇がみられた。したがって 2000 年以降、N/S の低下は  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の増加によって引き起こされ、pH の低下も見られることから、硫酸が霧水の酸性化における主要因になったことがわかった。



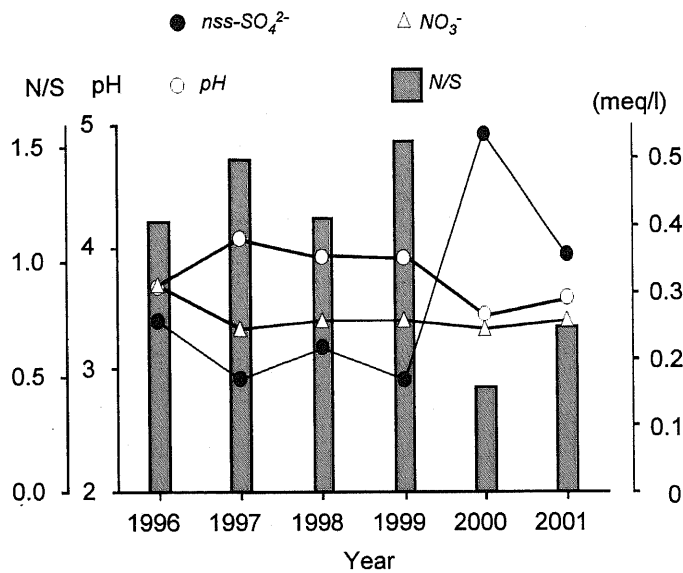


Fig. 6-10 Yearly changes of the mean pH, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios, and nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in fogwater at Mt. Akagi.

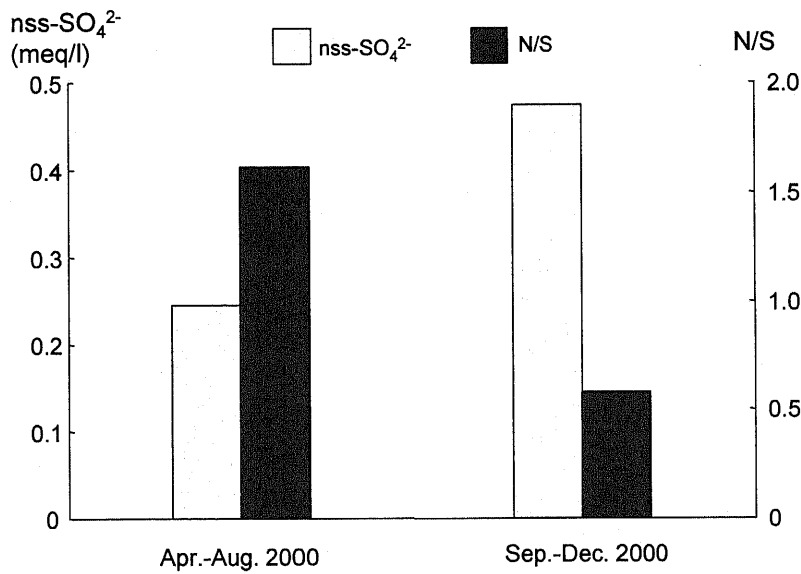


Fig. 6-11 Concentrations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios in fogwater collected at Mt. Akagi from April to August (before eruption) and September to December (after eruption) in 2000.

2000年に赤城山で得られた霧水の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度および N/S を 4～8月、9～12月の二つの時期に分け、その平均値を Fig. 6-11 に示した。三宅島からの火山ガス放出量が急激に増大した時期である 9月以降は、霧水中の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が増大し、N/S が低下している。そこで、測定値を 4～8月 (n=13) と 9～12月 (n=30) に分けて有意差検定を行ったところ、9～12月に採取した霧水は有意に nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高く、N/S が低かった ( $p < 0.05$ )。したがって、2000年9月以降赤城山で捕集された霧水中の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が上昇したのは、三宅島火

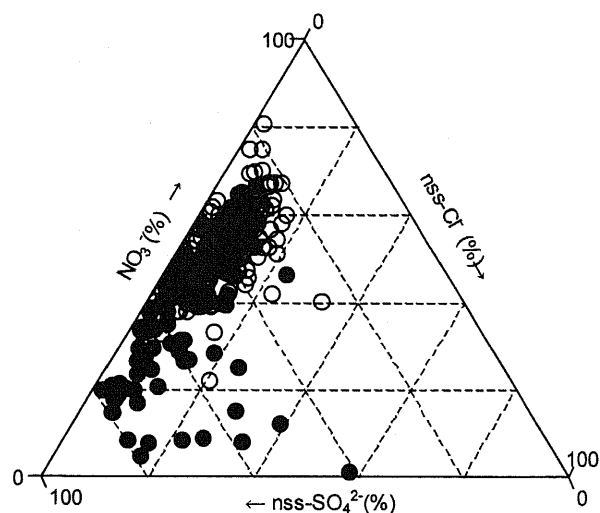


Fig. 6-12 Distribution of chemical composition ratios in fogwater at Mt. Akagi before and after the eruption of Miyakejima. Open circles (○) indicate from May 1996 to August 2000 (before eruption). Closed circles (●) indicate from September 2000 to December 2001 (after eruption).

山から放出された二酸化硫黄が霧水に取り込まれたためと考えられた。

火山からの硫黄系のガスは二酸化硫黄の他に硫化水素が考えられる。東京都の調査（早福ら、2001）によると三宅島で観測された硫化水素の最高濃度は二酸化硫黄の 1/5 程度、1 ppm 以上の高濃度が観測された頻度および割合も二酸化硫黄と比較してかなり少なかったため、本研究では硫化水素は評価の対象とはしなかった。

Fig. 6-12 は 1996 年 5 月～2001 年 12 月までに発生した霧の組成比を、三宅島の噴火前後（1996 年 5 月～2000 年 8 月； $n=181$ ，2000 年 9 月～2001 年 12 月； $n=112$ ）に分けて三角座標法（押尾、1978）で示したものである。赤城山は内陸に位置し、例えば六甲山（Aikawa et al., 2001）のような海岸から近い地点とは異なり、海塩の影響が比較的弱い。さらに、近傍に大規模な廃棄物焼却炉のような固定発生源もないため、霧水中の塩化物イオンの組成比は通常低く、ほとんどの霧で 20% 以下である。一方、 $\text{NO}_3^-$  の組成比は高く、三宅島噴火前まではその組成比が 20% 以下の霧は観測されていない。ところが、2000 年 9 月以降、 $\text{NO}_3^-$  の組成比が 20% 以下で  $\text{nss-Cl}^-$  の組成比が 20% 以上となる霧が 6 回観測され、塩酸が霧水 pH 低下の主要因の一つとなる場合があった。

これら 6 例の霧水の硝酸イオンと非海塩性塩化物イオンの比  $\text{NO}_3^-/\text{nss-Cl}^-$ （以下、 $\text{N/Cl}$ ）は 1 以下であった。森ら（1997）は神奈川県の大山において、塩化水素ガスの吸収による pH 1.95 の強い酸性の霧を観測している。この霧の特徴は霧水中の  $\text{nss-Cl}^-$  濃度のみが短時間で急激に上昇した点で、このことから、その原因を周辺の廃棄物焼却炉と推察している。一方、今回観測された 6 例の霧は  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の組成比が 40% 以上であり、 $\text{nss-Cl}^-$  と同時に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の組成比が高い点が特徴となっている。したがってこの場合、塩化物イオンと硫

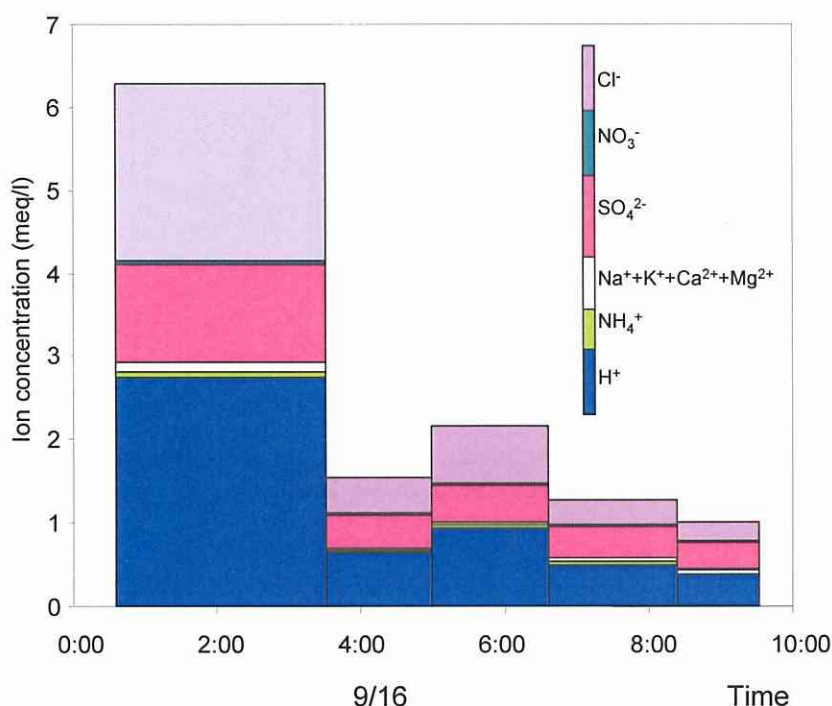


Fig. 6-13 Concentration of various ion components over time in the fogwater at Mt. Akagi on 16 September 2000. Width of bars corresponds to sampling duration.

酸イオンの供給源は同一である可能性が高い。1991 年以来、筆者は赤城山で 1000 例以上の霧水調査を行ってきたが、N/Cl が 1 以下になった霧水は三宅島噴火以前では一例もなかった。さらに、現時点では S と Cl の同時発生源は、三宅島の火山以外に考えにくいことから、赤城山の霧水における N/Cl の低下は三宅島の火山から発生した塩化水素によるものであろう。

また、nss-Cl<sup>-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の構成比がともに 20%以下で、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の構成比が 70%以上となる霧水も数例観測されている。三宅島火山の場合、火山ガス中の硫黄化合物が塩素化合物より多い傾向にあり（風早ら、2001）、三宅島における東京都の大気調査（早福ら、2001）でも塩化水素が観測された例は少ない。さらに塩化水素は二酸化硫黄と比較して速やかに降雨等によって大気中から除去される（藤田、1993）こと等がこのような霧水が観測された原因として挙げられる。

### 3.2. 火山ガスの影響を受けた霧水の事例

2000 年 9 月 16 日 0:30 ~ 10:00 に発生した霧は pH 2.99 と強い酸性を示した。この霧の N/S は 0.07 とこれまで赤城山で観測された霧水の中では最低であった。Fig. 6-13 にこの霧水組成の経時変化を示す。霧が発生していた間、その組成はほぼ一定であり、陽イオンは水素イオンがほとんどを占め、陰イオンは硫酸イオンおよび塩化物イオンがおおよそ半々であった。通常赤城山で観測される霧水の主成分であるアンモニウムイオンおよび硝酸イオ

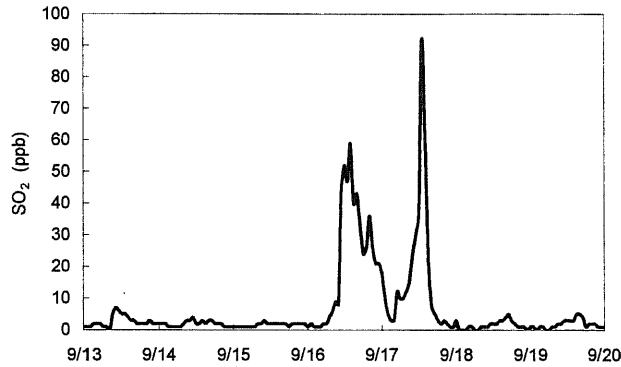


Fig. 6-14 SO<sub>2</sub> concentrations at Shibukawa city (September 13 to 19, 2000).

ンはほとんど含まれておらず、この霧水はほぼ硫酸と塩酸で構成されていた。横浜市において、ほぼ同時期（9月17日）にこの霧水と類似した組成を持つ雨水が観測され、この原因は三宅島からの火山ガスであるとの報告（加藤・梅田、2001）がある。また、赤城山の南東約60 kmに位置する埼玉県騎西町における9月16日の後方流跡線が三宅島付近を通っている（松本ら、2002）ことから、この日三宅島からの火山ガスが関東内陸部まで到達していたと考えられる。実際、この時期において Fig. 6-14 示すように群馬県内各地で高濃度の二酸化硫黄が観測されている。さらに、火山噴気地帯周辺で採取された雨水もほとんど硫酸と塩酸から構成されている（糸井ら、2000）ことから、2000年9月16日に観測された霧は三宅島の火山ガスの影響を受けた典型的な霧水であると考えられた。

同様に N/S が極端に低い霧 (pH = 3.02, N/S = 0.08) が 2000 年 11 月 14 日にも発生した。この霧は nss-Cl<sup>-</sup> の構成比は 9 月 16 日の霧と比較すると低かったが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の構成比が 6.4% と低く、N/S だけでなく N/Cl も大きく低下していた。これら 2 回の霧に共通するのは 3 ~ 4 時間前に別の霧が発生していたという点である。2000 年 9 月 16 日および 11 月 14 日の直前に発生した霧の N/S はそれぞれ 1.3、0.85 で、火山ガスの影響をそれほど受けていなかった。2000 年 11 月 14 日に発生した霧について、井川ら(1991)の方法に従って求めた霧成分の大気中濃度および霧水組成の経時変化を Fig. 6-15 (a), (b) にそれぞれ示した。この日 2 回発生した霧のうち、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンは 1 回目の霧では汚染気塊の移流と考えられる（井川ら、1991）濃度上昇が見られた後、最終的には霧の出始め濃度より低くなって消滅した。しかし、硫酸イオン濃度は異なった挙動を示し、硝酸イオンおよびアンモニウムイオン濃度が下降してもなお上昇し、その後下降した。これは加藤と梅田（2001）が考察したように、1 回目の霧の途中からは硫黄分を多く含む別の気塊の影響を受けたと考えられる。1 回目の霧の消滅から約 4 時間後に再び霧が発生したが、この間、霧による大気汚染物質の除去がなかったため、2 回目の霧における初期の硫酸イオン濃度は非常に高くなっていた。一方、硝酸およびアンモニウムイオン濃度は 1 回目の霧の最終濃度程度であり、霧が出ていなかった間、赤城山で通常観測される都市型大気汚染物質の移流はなかったと思われる。また、Fig. 6-15 (b) で 1 回目の霧の途中からナトリウムイオン等の主として海塩由来の陽イオンの構成比が大きく低下しているのに対し、塩化物イオン

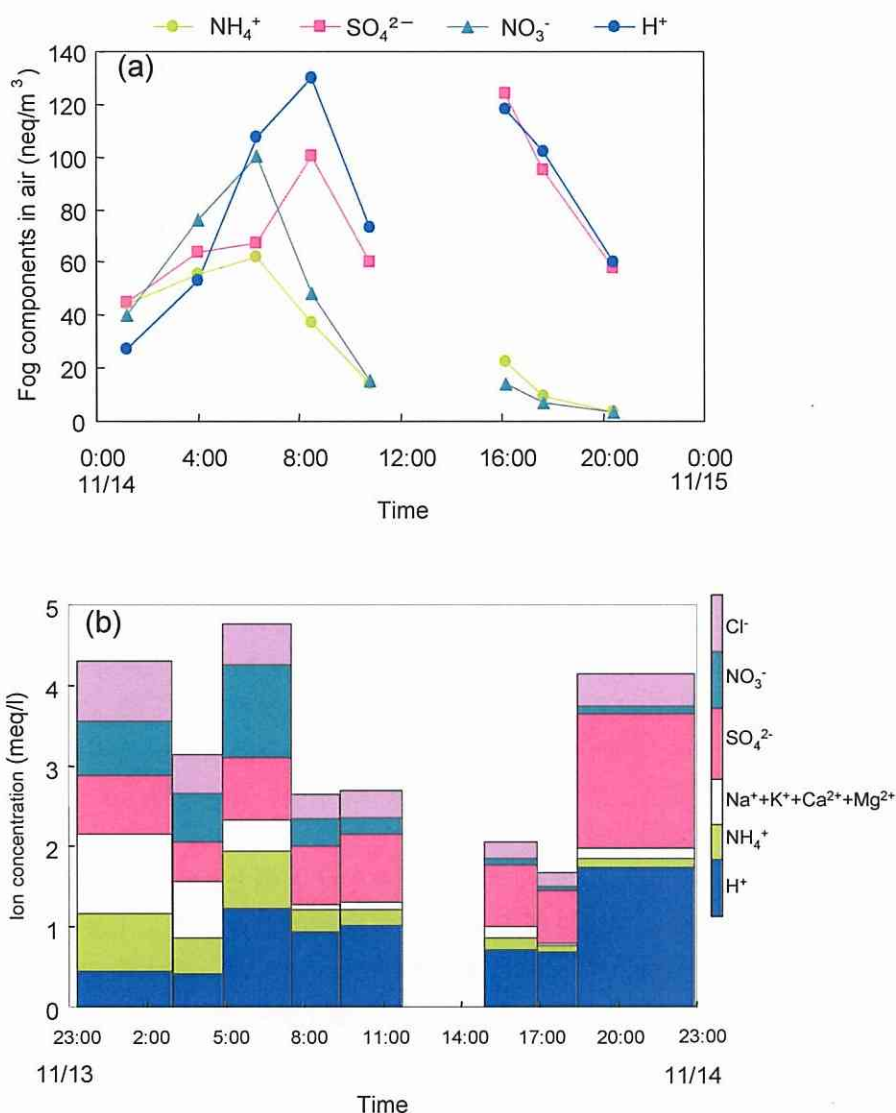


Fig. 6-15 (a); Fog components in air over time at Mt. Akagi on 14 November 2000. (b); Various ion components in the fog water at Mt. Akagi on November 14, 2000. Width of bars corresponds to sampling duration.

ンの構成比は大きな低下が見られない。これは塩化物イオンの由来が変化したことを示している。すなわち、1回目の霧水中の塩化物イオンの由来は、前半ではナトリウムイオン濃度が高いことから主に海塩由来、後半はN/SとN/Clが同時に低下していることから、3.1で考察したように火山ガス由来であると思われる。

以上から、1回目の霧において硫酸イオンの濃度上昇がみられた11月14日6時以降、赤城山は火山ガスの気塊に覆われていたと考えられる。2回目の霧では硫酸イオン以外の成分濃度が低いため、霧水pHは主として硫酸に直接影響を受けていた。霧が発生すると硝酸ガスはほぼ完全に、アンモニアガスも大部分が霧に取り込まれる（大原、2001）ことから、9月16日および11月14日に赤城山で発生した霧は直前の霧によって大気がある程度浄化されたところに、火山ガスを主成分とする気塊の移流があり、成分のほとんどが

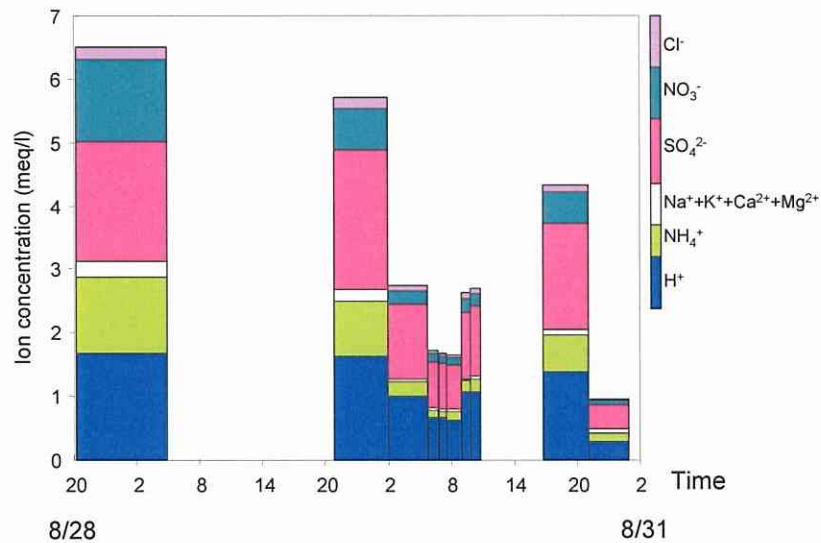


Fig. 6-16 Various ion components in the fog water at Mt. Akagi from August 28 to 31, 2001. Width of bars corresponds to sampling duration of fogwater.

硫酸あるいは塩酸という特異的な構成となったと推察された。

前述した2例ほど極端ではないが、2001年8月28～30日に発生した3回の霧も硫酸イオンの割合が高く、火山ガスの影響を強く受けたと考えられた。Fig. 6-16にその構成成分の経時変化を示す。霧の出現インターバルが前述した2例と比較すると長く、霧の出始めの硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの割合が比較的高かった。しかし、8月29日の霧に見られるように、その後これらのイオンの割合は低下し、霧水中のイオンはほとんどが水素イオンと硫酸イオンで占められた。この時の塩化物イオンの構成比は低かったが、8月25～30日の間、三宅島から赤城山に至るいずれかの地域において降雨があったため、水に対する溶解度が大きい塩化水素は、二酸化硫黄より雨による除去が速やかに起こったものと考えられる。

この時期に前橋で採取された雨水中には多量の硫酸イオンが含まれており、降雨による硫酸イオンの降下量は8月26～30日の5日間で2001年における年間降下量の1/4以上であった。このように、2001年8月28～30日の霧採取時期には多量の硫酸が群馬県内に供給されたと考えられるが、群馬県内の常時監視局における二酸化硫黄濃度は通常時と変わらなかった。火山から発生した二酸化硫黄ガスが移流中に酸化を受け、硫酸あるいはその塩に変化してしまった可能性も否定できないが、夏季といえども天候が悪く、大量の二酸化硫黄が全て硫酸に変化したとは考えにくい。したがってこの場合、火山ガスが地上に降下しなかったと考えることが妥当であろう。古野ら(2002)は火山ガスの広域拡散シミュレーションを行い、三宅島からの二酸化硫黄の拡散を精度良く予測している。その計算結果によると、8月27～29日は群馬県上空1500～2000 mで高濃度の二酸化硫黄が予測されており、これは赤城山における霧の採取地点の標高(約1500 m)とほぼ一致する。この事例では地上の二酸化硫黄が高濃度になっていなくても、上空を火山ガスが移動し、雨や標高の高い地点で発生する霧に影響を与える可能性があることを示唆している。これ

は、間接的ながら、関東南部で発生した大気汚染物質も条件によっては関東内陸部へ運ばれることを示唆している。

#### 4. まとめ

三宅島からの火山ガス放出量が急激に増大した 2000 年 9 月以降、赤城山で採取された霧水中の硫酸イオン濃度が増加し、pH および N/S が低下した。また、これまでに観測されたことのなかった N/Cl が 1 以下となる霧が数回観測されたが、この場合必ず N/S の大幅な低下を伴っていた。すなわち、火山ガスの主成分である二酸化硫黄と塩化水素が同時に取り込まれたと考えられる霧水が数回観測され、特に 2000 年 9 月 16 日にはほとんどが硫酸と塩酸で構成された特異的な霧水(pH 2.99)が観測された。このときの霧水中の N/S は 0.07 と極めて低かった。このような特異的な成分を持つ霧が観測された時期には、地上における二酸化硫黄濃度の実測値あるいは広域拡散シミュレーションの計算結果から群馬県内に高濃度の二酸化硫黄が移流してきたことが確認されており、三宅島からの火山ガスが赤城山の霧水中の硫酸イオンを増大させ、pH を低下させたことがわかった。関東内陸部において山岳部および周辺平野部の両方で火山ガスの影響が見られる場合と、山岳部でのみ影響が見られる場合があった。これは今後の山岳部における大気汚染物質の挙動について興味深い結果となった。本調査を通して、断片的ではあるが南関東地域からの大気汚染物質が、群馬県へ移流する現象をとらえることができた。

# 第7章 群馬県での高濃度浮遊粒子状物質現象の解明

## 1. はじめに

群馬県における浮遊粒子状物質(SPM)の環境基準達成率(短期、長期評価とも)は1990年代は恒常的に47都道府県の中で下位にあり、特に短期評価は1996～2001年度の6年間では1999年を除くと達成率は0%であった。1999年は全国的にSPM濃度が低く、関東地方においては気圧配置の関係で、清浄な太平洋からの空気が流入し続けたことが一因とされている(速水ら、2005)。ここ数年、関東地方では長期評価の達成率が上昇しており、2007年では群馬県の環境基準達成率は一般局で83%、自動車排ガス局では100%と高くなった(群馬県、2009)。その理由についてはダイオキシン規制に伴う廃棄物焼却炉規制、あるいはディーゼル車規制の効果との報告がある(高橋ら、2008)。しかしながら、この解析は一次発生源が多い大都市部での解析であり、事実、SPMの低下率は大都市部において顕著である(関東地方環境対策推進本部大気環境部会、2009)。

SPMは大都市圏を中心に問題化したため、関東地方では南部の一都三県での研究が精力的に行われてきた結果、初冬季におけるSPM高濃度現象が数多く報告された(例えば近藤ら、1986;朝来野ら、1988)。そのため、その結果が関東地方での一般的なSPMの状況とされ、初冬季における解析(兼保ら、2002a)やモデルの開発(兼保ら、2002b;2002c)が行われた。ところが、群馬県では1990年から一貫してSPM濃度は冬季よりむしろ夏季に高く(関東地方環境対策推進本部大気環境部会、2009)、その挙動は関東地方では例外的である。群馬県の場合、SPM濃度の年平均値は全国平均並みであり、環境基準超過は春先から夏にかけてSPM濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上に急上昇し、この状態が短時間(概ね3日以内)ではあるが継続することが主原因で起こる。また、同時にオキシダントが高濃度になっている場合が多く、光化学反応が起こり易い条件が揃っていると考えられ、この時に粒子が二次的に生成している可能性が高いと推察される。しかし、群馬県におけるSPMの構成成分は詳細に分析されておらず、高濃度SPMをもたらす物質や、県外からの影響についてはほとんど考察がなされていない。また、群馬県の大気は南関東地域で発生した大気汚染物質の影響を受ける可能性があることを前章で指摘したが、その程度を定量的には把握できていない。本章では群馬県の平野部と山岳部において無機ガスおよび粒子状物質を長期間観測し、各成分濃度の季節変動、構成成分の解明に加え、県外からの影響の定量的把握を試みた。

## 2. 調査方法

### 2.1. 調査地点および期間

調査地点は前橋市にある群馬県衛生環境研究所屋上(標高約100m、以下、前橋)および国設赤城酸性雨測定所(標高約1500m、以下、赤城山)の二地点である。前橋の測定地点は市の中心部から5kmほど東にあり、周囲は田畑が広がっている。赤城山の測定地点は第6章と同じで、地蔵岳登山道の入口である八丁峠にあり、一部の登山者を除くと通過する自動車もほとんどない。冬季には1m程度の積雪があり、測定地点より先は通行止めになる。調査期間は原則として2003年4月～2004年6月で、特に断りのない限りこの



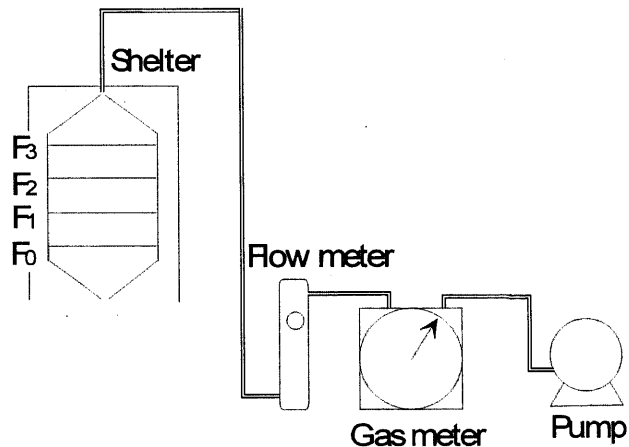


Fig. 7-1 Schematic diagram of sampling of gases and aerosols by the four stage filter method.

F<sub>0</sub>: PTFE filter to remove aerosol, F<sub>1</sub>: polyamide filter for HNO<sub>3</sub>, HCl and SO<sub>2</sub> gas collection, F<sub>2</sub>: filter impregnated with 6% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 2% glycerol solution for SO<sub>2</sub> collection, F<sub>3</sub>: filter impregnated with 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 2% glycerol solution for NH<sub>3</sub> collection.

期間の測定値を基に考察した。

## 2.2. ガス状物質の採取と分析

フィルターパック法（以下、FP法）（松本・村野、1998；松本ら、1999）を原則とし、それぞれの地点に直接雨がつかからないよう、シェルター内に収めた4段濾紙ホルダー（東京ダイレック）を設置し、約4 L/minで2週間連続捕集した(Fig. 7-1)。濾紙は2週間毎、濾紙ホルダーごと交換した。この作業は2地点同じ日に行った。なお、本研究においてはF<sub>0</sub>は粒子状物質を取り除く役目であり、分析および解析には用いていない。これは次項で述べるが、本研究では粒子状物質を粒径別に採取する必要があるからである。

回収した濾紙を容量50 ml程度のフタ付きポリエチレン容器に移し、F<sub>1</sub>、F<sub>3</sub>は純水、F<sub>2</sub>は0.3% (v/v)過酸化水素水をそれぞれ20 ml加え、振盪器で20分、さらに超音波洗浄器で15分抽出した。抽出液を孔径0.45 μmのメンブレンフィルターで濾過後、イオンクロマトグラフ（横河アナリティカルシステムズ：IC-7000）で各イオン成分（陰イオンSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、陽イオン：Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）を測定した。大気中ガスのイオン成分濃度（nmol/m<sup>3</sup>）は、酸性ガス（SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl）はF<sub>1</sub>およびF<sub>2</sub>の測定値の合計から、アンモニアガスはF<sub>1</sub>とF<sub>3</sub>の測定値の合計からそれぞれ求めた。

## 2.3. 粒子状物質の採取と分析

試料の採取はアンダーセンローボリュームエアサンプラー（東京ダイレック：AN-200）を用いて行った。50%分離粒径11 μmおよび2.1 μmのインパクトを用いて、粒子状物質を粒径2.1～11 μmの粗大粒子（以下、CP）と粒径2.1 μm以下の微小粒子（以下、FP）

Table 7-1 Compounds for analysis

compounds	materials for analysis	
ions	cation	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	anion	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
carbons	total carbon	TC
	organic carbon	OC
metals	major elements	Na, Mg, Al, K, Ca, Fe
	trace elements	V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba, Pb

に分級し、石英繊維濾紙（PALLFLEX：2500QAT- UP）上に捕集した。前橋および赤城山に濾紙をセットしたサンプラーを設置し、吸引流速 28.3 L/min で大気を 2 週間連続捕集した。濾紙交換のタイミングはガス状物質と同時である。粒子状物質を捕集した濾紙は秤量後 4 等分し、それぞれ水溶性成分分析、全炭素成分分析、有機炭素成分分析、金属成分分析に用いた。分析対象成分は Table 7-1 に示した通りである。

### 2.3.1. 水溶性成分分析

4 等分した濾紙の一片をポリエチレン製容器に入れ、超純水 20 ml を加えて 15 分間超音波抽出した。抽出液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過し、イオンクロマトグラフ（横河アナリティカルシステムズ：IC-7000）を用いて分析した。

### 2.3.2. 全炭素成分および有機炭素成分分析

炭素成分は CHN コーダ（ヤナコ：MT-6）を用いて分析した。600 °C のヘリウム雰囲気下で分離された炭素成分を有機炭素（OC）、900 °C のヘリウム-酸素雰囲気下で分離された炭素成分を全炭素（TC）とし、全炭素と有機炭素の差から元素状炭素（EC）を求めた（熱分離法）。この方法は、分析条件によってばらつきが大きく（Schmid et al., 2001）、TC は正確に測定可能だが、その特性上、EC が過大に、OC は過小に見積もられる恐れがある（長谷川ら、2006）。このため、より正確な分析のために、熱分離-光学補正法（Chow et al., 1993）が導入され始め、熱分離法との比較（長谷川ら、2005）から、両分析法間での補正係数が検討されている。本研究においては光学補正法での分析ができなかったため、特に補正することなく熱分離法の分析値をそのまま使い、詳細な解析は行わなかった。

### 2.3.3. 金属成分分析

4 等分した濾紙の一片を弗化水素酸を用いて溶液化し、マイクロ波分解装置（パーキン・エルマー：Multiwave）で分解した。弗化水素酸を揮発させた後、硝酸に転溶して誘導結合プラズマ発光分析計（リガク：CIROS CCD）および誘導結合プラズマ質量分析計（セイコーインスツルメンツ：SPQ9000）を用いて分析した。

## 3. 結果

### 3.1. 気象概要

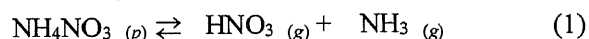
2003 年 4、5 月は気温の高い日が多く、全国的に高温であった。最多風向は 4 月は北西で、5 月から 9 月上旬までは東南東であった。6 月は記録的な暑さとなり、前橋では真夏日 (>30 °C) が 8 日観測され、最高気温 35.9 °C を記録した。平均気温は、22.5 °C と平年よ

りも 1.3 °C 上回っていた。降水量は平年を下回った。一方で、7 月は梅雨前線が停滞し、前橋の平均気温は 22 °C (平年差 - 2.7 °C) と 6 月よりも低く、さらに日照時間は平年比 50 % 以下になるなど、低温・寡照となっていた。関東地方の梅雨明けは 8 月初めであった。前橋では 35 °C を越える日が 3 日、真夏日は 14 日観測されたものの、平均気温、日照時間も平年を下回り、冷夏であった。2003 年 9 月は、前半を中心に厳しい残暑に見舞われた。また、9 月中旬から最多風向は東南東から北西へと変化した。11 月は気温の高い日があり、平均気温 (12.5 °C) は平年を 2 °C 上回った。また、雨の日が多かった。11 月 17 日赤城山で初冠雪が観測された。12 月は気温は平年並みで、この月では最高の積雪を記録した。2004 年 2 月～4 月は気温が高くなる日が多く、2 月の月平均気温は歴代 4 位の高さであった。5 月は降水量が多く、日照時間が 5 月としては歴代 5 番目に短く、台風の接近もあった。6 月には早々と梅雨入りしたものの、特に下旬は高温の日が多く日照時間も多めであった。

### 3.2. サンプルングアーティファクトの影響

本研究におけるガスおよび粒子の捕集法では一度濾紙上に捕集された揮発性粒子 (硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等) がサンプルング中に再揮散するというアーティファクトが避けられない (Masia et al., 1997)。本研究は総観測期間が 1 年以上であり、このため 1 回のサンプルング時間が 2 週間と、長期間連続捕集をせざるを得ず、そうした場合にはその影響が無視できない。このアーティファクトが起こった場合、捕集された粒子が濾紙上でガス化するため、ガスを過大評価、粒子を過小評価することになる (Kitto, 1992)。ただし、硫酸エアロゾルは不揮発性であるので、こうしたアーティファクトはほとんど起こらないと考えられる (Kitto, 1992)。

揮発性塩である硝酸アンモニウムは環境中において、(1) 式に示すような硝酸ガスおよびアンモニアガスとの気-固解離平衡状態にあり、これは気温に依存する。FP 法により



実測したアンモニアガスおよび硝酸ガス濃度を用いて気-固解離平衡定数  $K_c = [\text{HNO}_3]_{(g)} \cdot [\text{NH}_3]_{(g)}$  (ppm<sup>2</sup>) を算出し、気温の逆数 (1/T) との関係を図 7-2 に示した。ほとんどの点が理論線 (図中の実線) より上にあり、理論上存在するガスより実測値が高く、上記アーティファクトが起こったことが示唆された。相対湿度が 85 % を越えると、硝酸アンモニウムの潮解が起こり、この理論直線は変化することに加え、共存物質の存在によっても影響を受けるため、実際のサンプルングにおけるアーティファクトを定量的に見積もることは困難である (Masia et al., 1997)。したがって、これ以降に述べる結果は上記アーティファクトについては考慮されておらず、硝酸ガスおよびアンモニアガスは過大評価、それぞれの粒子は過小評価している可能性がある。

### 3.3. ガス状物質

Fig. 7-3 にガス状物質の経時変化を示した。一般的に硝酸およびアンモニアガスは夏季に高く、冬季に低くなる傾向がある。今回の測定でも、その傾向が見られたが、赤城山においてはアンモニアガス濃度が低く、明確な季節変動が認められなかった。また、二酸化硫黄の挙動は硝酸およびアンモニアとは異なり、冬季に高くなる傾向が見られた。

#### 3.3.1. 二酸化硫黄

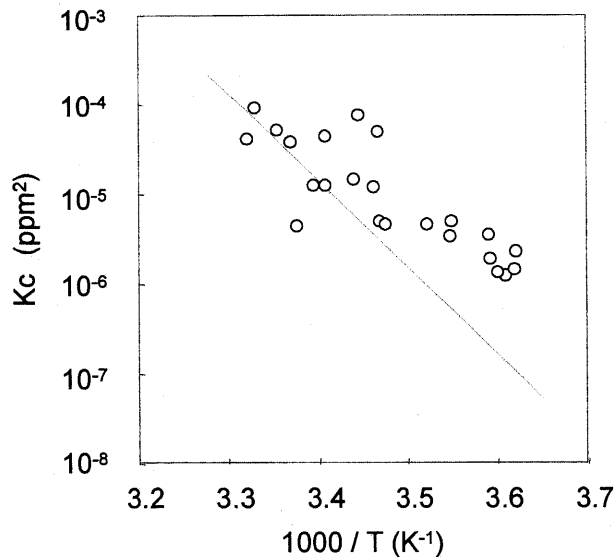


Fig. 7-2 Dissociation equilibrium curve (solid line) and actual measurement value (open circle) of ammonium nitrate.

前橋の二酸化硫黄濃度は地方小都市並みで、都市の規模に見合った濃度であった。冬季には濃度が上昇するが、これは暖房などの燃料燃焼が多くなることや、大気安定度が増すことによるものであろう。したがって、前橋における二酸化硫黄については南関東地域からの移流はそれほど影響せず、県内での発生が大気濃度に反映されているようである。しかしながら、冬季における赤城山の二酸化硫黄濃度は、発生源が存在しないにもかかわらず高い。これについては、流跡線解析を含め、後述する。

### 3.3.2. 硝酸ガス

前橋の硝酸ガス濃度は夏季に限れば、大都市より高濃度である一方、冬季は低い。硝酸ガスは直接大気中に排出されることは少なく、ほとんどが大気中での光化学反応による二次生成物である。同様に二次生成物であるオゾン濃度についても、群馬県は全国でも非常に高いことから、オゾンと同様のメカニズムにより夏季に高濃度になったと思われる。このことは、赤城山の硝酸ガスにもあてはまる。赤城山の硝酸ガスは平均して前橋の 1/2 程度であり、その他のガス（二酸化硫黄：1/4、アンモニア：1/45）と比較して高濃度である。前章で南関東地域からのガスが直接赤城山にやってくる可能性を指摘したが、そのことと高濃度オゾンが赤城山ではしばしば観測されることを考えると、オゾンと同様な挙動をとると考えられる硝酸ガスは移流によって赤城山に運ばれ、反応相手のアンモニアガス濃度が低いことも加わり、高濃度となったと考えられる。

一方、冬季には光化学反応が抑制されることに加え、気温の低下に伴う硝酸ガスの粒子化が起こる。特に前橋では中和相手であるアンモニアガスが大過剰に存在するため、粒子化は促進されるであろう。そのため、大気中の硝酸ガス濃度は低下し、代わりに粒子状硝酸濃度が上昇する。実際、前橋における粒子状硝酸濃度（3年間の平均値）は全国最高である（全国環境研協議会、2007）。冬季は前橋と赤城山での濃度差がほとんどないが、これはアンモニアガス濃度が低い赤城山では粒子化が起こりにくいことが一因と考えられ

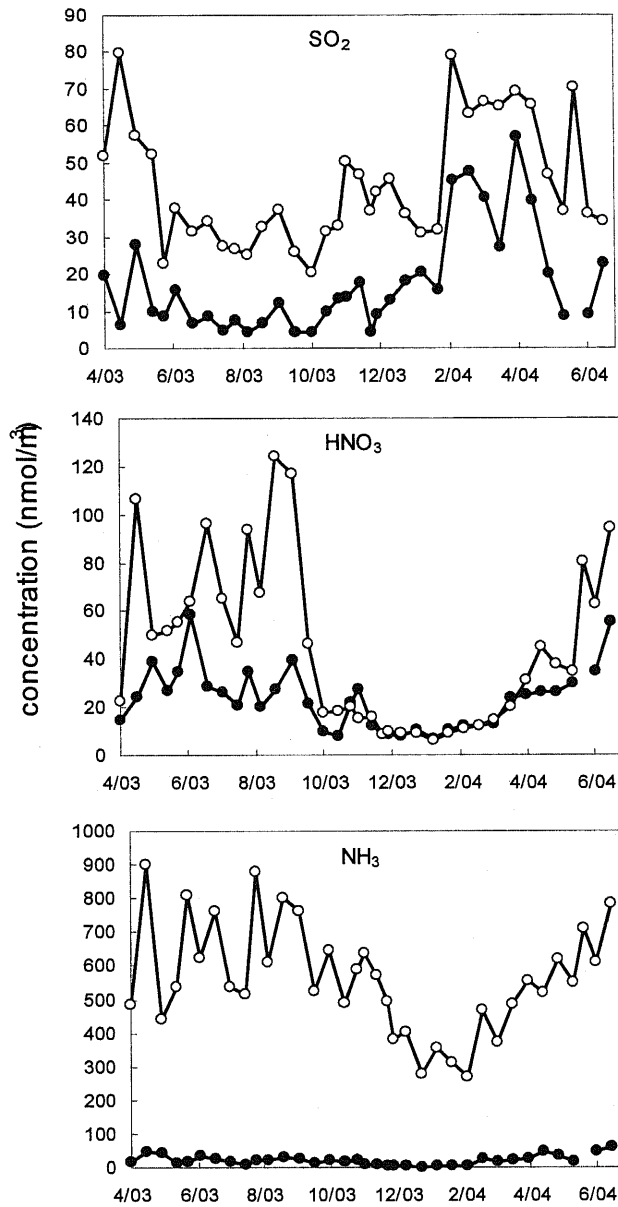


Fig. 7-3 Temporal changes in SO<sub>2</sub> (upper panel), HNO<sub>3</sub> (middle panel) and NH<sub>3</sub> gas in Maebashi (○) and Akagi (●).

る。ただし後述するが、前橋における硝酸粒子は確かに夏季は低くなるが、高くなるのは冬季よりむしろ春季である。したがって、冬季における硝酸ガス濃度の低下は、光化学反応が活発でなくなること、季節風による（冬季は北西風が卓越）南関東地域からの移流の抑制が大きく関係している可能性が高い。

### 3.3.3. アンモニアガス

前橋におけるアンモニアガスは著しく高濃度で、全国でも最高である（全国環境研協議会、2007）。下田ら(2009)は群馬県最大の畜産地域である赤城山南麓から東に広がる大間々扇状地において、土地利用形態別にアンモニアガス濃度を測定し、畜産地域での著しく

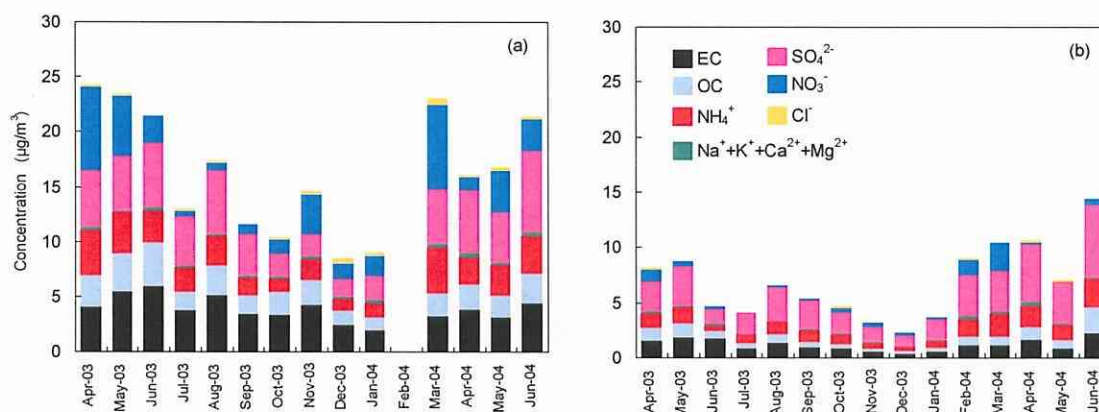


Fig. 7-4 Temporal changes in concentrations of major component in FP at Maebashi (a) and Mt. Akagi (b).

高い濃度のアンモニアガスが、周辺地域のアンモニアガス濃度を押し上げている可能性を指摘している。前橋の測定地点は赤城山南麓、大間々扇状地の西端に当たり、畜産地域の影響を少なからず受けており、アンモニアが高濃度であると考えられる。一方、赤城山ではアンモニアガス濃度は平均で前橋の約 1/45 と低い。アンモニアガスは発生源近傍の影響が大きい(Asman et al., 1987)一方で、長距離輸送されにくいという性質がある(Galperin and Sofiev, 1998)ため、赤城山頂までは発生源の影響が及ばず、こうした濃度差が生じたのであろう。

### 3.4. 粒子状物質

環境中に存在する粒子状物質は直径約 2 µm を境に粗大粒子(CP)と微小粒子(FP)に大きく二分類される。CP が主として海塩や土壌といった自然由来の物質に起因するのに対し、FP はディーゼル排ガスや光化学反応等により大気中で二次的に生成される物質で構成され、主として人間活動由来である。今回の測定によれば、データは示していないが、SPM のおよそ 2/3 が FP であった。さらに、人体への悪影響は主として FP によってもたらされる(丸山、2008; Filleul et al., 2003) ことから、本研究では FP についてのみ解析を行った。

#### 3.4.1. 主要成分

FP は水溶性イオンと炭素が主要成分であり、これらが FP 全体の約 7 割を占めている。残りの 3 割は水分、微量元素成分および有機エアロゾルに含まれる炭素以外の元素分等であると考えられる。前橋と赤城山における FP 濃度の推移を Fig. 7-4 に示す(前橋の 2004 年 2 月は欠測)。赤城山における FP 濃度は前橋のほぼ半分であった。図にはイオンおよび炭素成分以外の物質を示していないが、FP の成分構成の変動はこれらの主要成分だけで概ね説明できる。

##### 1) 水溶性成分

FP 中の水溶性イオンは、分析した 8 種のイオン間でイオンバランスがとれていたことから、ほぼこの 8 種のイオンで構成されていると考えられる。そのうちの 95 %は硫酸、硝酸およびアンモニウムイオンであり、これらのイオン間で良い当量関係が成り立っていた (Fig. 7-5 参照)。したがって、これらの物質は FP 中では硫酸アンモニウムと硝酸アン

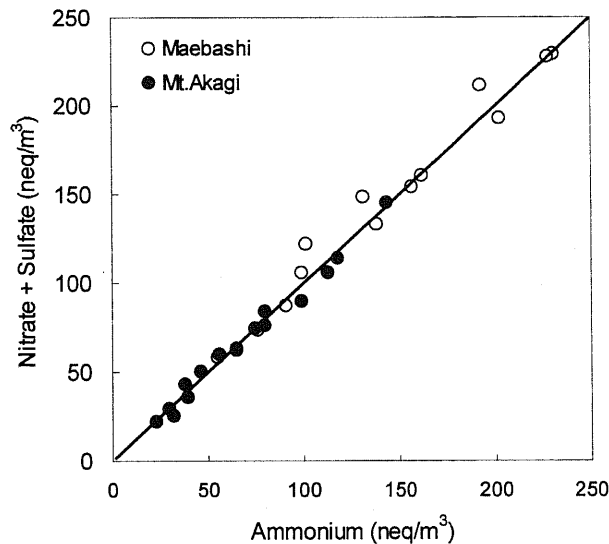


Fig. 7-5 Chemical equivalent relationship between the sum of nitrate and sulfate ions and ammonium ions in FP.

モニウムの形で存在していると思われる。これらの塩は窒素酸化物、二酸化硫黄およびアンモニアを前駆物質とする二次生成粒子であり、FP全体の5割以上、SPM全体でも35%を占めていた。群馬のSPMはこうした二次生成による硝酸および硫酸塩エアロゾルの寄与が大きいことが特徴であった。

前橋における硝酸イオンの変動は硫酸イオンより大きく、特に2003年4、5月および2004年3月には硝酸イオン濃度が顕著に増加している (Fig. 7-4 参照)。これは、群馬県でしばしば観測される春季のSPM高濃度事象が、硝酸アンモニウムの増加による可能性を示唆している。FP中の硝酸イオンは窒素酸化物から光化学反応により生成した硝酸ガスがアンモニアガスと反応し、粒子化することによって生成する。硝酸はガスと粒子で先に示した(1)式の平衡関係にあり、気温が高い夏はガスとして存在し、気温の低下に伴い粒子化が進む。このため、一般的には硝酸塩エアロゾルは冬季に増加するが、前橋では冬季よりもむしろ春季の方が硝酸塩エアロゾルは高濃度となっている。これは、春の強い紫外線により光化学反応が進行し、硝酸ガスが生成しやすいこと、前橋では反応する相手のアンモニアガスが大過剰に存在し、気温が夏季ほど高くないために粒子化しやすいことが原因として考えられる。一方、硫酸イオンは、春から夏にかけて濃度が高く、冬に向けて減少するという結果が得られ、二酸化硫黄濃度の季節変化とは逆の挙動を示した。これは夏季では光化学反応の起こりやすさに起因することに加え、不揮発性の硫酸塩エアロゾルは一度粒子化すればガス化せずに、粒子の状態ですぐ南関東地域から長距離輸送されてくる可能性も考えられる。

赤城山では前橋と比較すると硝酸塩エアロゾルの占める割合が少ない。硝酸塩エアロゾル濃度は平均して前橋のおよそ1/7であるのに対し、硝酸ガスは1/2程度である。つまり、赤城山では硝酸はガスの状態での存在割合が前橋よりも高い。これは温度依存性(低温になると粒子側へ平衡が移動する)のある(1)式からだけでは説明できず、3.3.2.で述べたよ

うに、前橋での極端に高いアンモニアガス濃度が理由の一つであろう。しかし、硫酸塩エアロゾルは硝酸塩エアロゾルとは逆で、赤城山の硫酸塩エアロゾル濃度は前橋の 1/2 程度であるのに対し、二酸化硫黄濃度は約 1/4 である。つまり、赤城山では存在する二酸化硫黄の割に硫酸塩エアロゾル濃度が高い。これらの観測結果は硝酸塩エアロゾルの中には前橋周辺で粒子化するものがあると考えられるのに対し、硫酸塩エアロゾルは最初から粒子の状態での存在割合が高いことを示唆している。そのため、硫酸塩エアロゾル濃度は前橋の高いアンモニアガス濃度に硝酸塩エアロゾルほど影響されないであろう。硫酸塩エアロゾルの季節変動は夏季に高くなるが、硝酸塩エアロゾルと比較してその変動幅は小さい。これは硫酸塩エアロゾルが不可逆反応によって生成されるため、高温状態に曝されても硝酸塩エアロゾルのように揮発しないからであろう。夏季に濃度が上昇するのは、光化学反応が盛んになり、硫酸エアロゾルの前駆体である二酸化硫黄から硫酸の生成が促進される (Khoder, 2002; Husain and Dutkiewicz, 1990) ためであろう。このように、硫酸塩エアロゾルと硝酸塩エアロゾルではその化学的性質の違いから、群馬県内での大気中の分布と挙動は大きく異なっていた。

## 2) 炭素成分

FP 中で炭素成分(TC)が占める割合は、前橋で 27.6 %、赤城山で 20.9 % (平均値) であった。炭素成分はさらに EC と OC に分別され、 $TC = EC + OC$  という関係が成立する。EC はディーゼル車排ガスや固定発生源における燃焼由来の一次排出が主たる発生源である。一方、OC は前述の一次排出に加え、炭化水素から光化学反応によって粒子化する二次生成がある。前橋では、EC の大気中濃度は赤城山の 2 ~ 7 倍となっており、人間活動が盛んである前橋は、一次排出の影響が強く表れている。本研究では 2.3.2. で述べたように、TC は正確に測定できるが、EC は過大に、OC は過小に評価されている。

炭素成分については、熱分離-光学補正法で分析した詳細な解析を Kumagai et al. (2009) が行っているため、本研究では同一地点のデータの比較のみ行った。2003 年 10 月に南関東八都県市でディーゼル車規制が実施されたことにより、EC 濃度の減少が期待される。この八都県市で実施されたディーゼル車規制が群馬県の大気環境にどの程度効果があったかを、規制前後の EC 濃度を比較することで検証した。比較は人間活動が盛んである前橋のデータを用いて行い、季節的な偏りを避けるために比較期間を規制前後一年間とし、規制前 (2002 年 10 月 ~ 2003 年 9 月) と規制後 (2003 年 10 月 ~ 2004 年 9 月) のデータを用いた。濃度の推移を Fig. 7-6 に示す。それぞれの期間について FP における EC 大気中濃度を比較したところ、規制前の平均値は  $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であったのが、規制後は  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と減少しており、有意な差がみられた ( $p < 0.05$ )。また、大都市部においては継続調査が行われ、ディーゼル車規制の効果が報告されている (高橋ら, 2008) ことから、前橋においてもある程度その効果が現れたと考えられる。前橋での規制前後における EC の減少率はおおよそ 20 %であったが、前橋の場合、SPM 全体に占める EC の割合がおおよそ 10 %強であるので、SPM 濃度を低減させる主要因までには至っていないと思われる。

### 3.4.2. 微量成分

FP 中の主要成分以外の物質 (微量成分) は少なく、その多くが水分あるいは同定不能の物質である。微量成分には金属成分も含まれるが、測定した 17 成分全ての濃度を合算しても FP 全体の濃度に占める割合は 1 %程度であった。したがって、粒子状物質の濃度



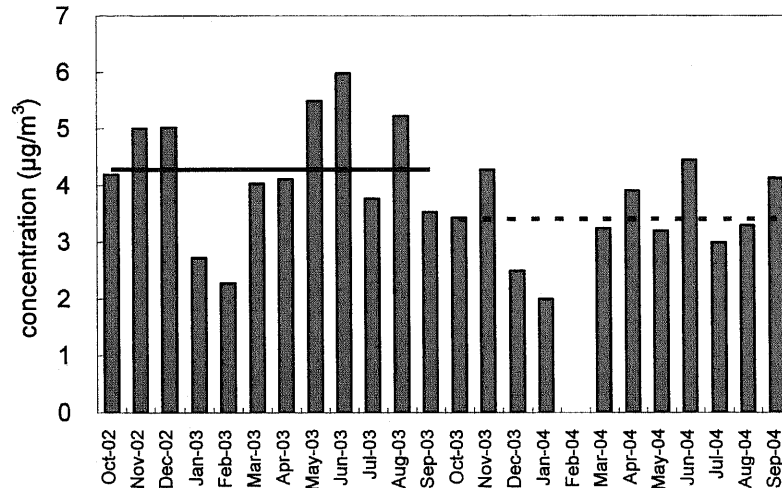


Fig. 7-6 Temporal changes in the EC concentration in FP at Maebashi. The solid line and dotted line indicate mean value of EC concentration before and after diesel emission control, respectively.

を問題にする場合は金属成分はそれほど重要でない。しかし、金属成分は粒子状物質生成のプロセスから分析までその形態が変化することがないため、これを測定することにより、粒子状物質の動態、発生源が把握可能になることが期待できる。そこで、本研究では微量成分として、金属成分のみに着目した。

金属成分は土壌にも多く含まれ、サンプラーの特性上、土壌の混入を完全に避けることが不可能であることから、その評価は土壌の影響を取り除いたものである必要がある。その手法として、各金属成分の濃度を(2)式によるAlの濃度で規格化(Hoffman et al., 1972)した濃縮係数(EF)を用いることが有効である。

$$EF = \frac{[M]_{PM}/[Al]_{PM}}{[M]_{Crust}/[Al]_{Crust}} \quad (2)$$

ここで、 $[M]_{PM}$  は粒子状物質中における金属 M の濃度を表す。 $[M]_{Crust}$  は地球地殻中の金属 M の濃度であり、本研究では Wedepohl (1995)によって提示された値を用いた。前橋における各金属成分の EF を Fig. 7-7 に示した。EF が 1 に近ければ、その金属は主として自然(土壌)起源と考えられ、本研究では Na, Mg, Ca および Fe がそれに近い。K を除いたその他の成分は EF が大きく、土壌影響だけでは説明できない何らかの人為的な起源があると考えられる。K はその中間であり、バイオマス燃焼の指標ともなっている(Pio et al., 2008; Coelho et al., 2008)ことから考えると、妥当な結果であろう。

粒子状物質の動態、特に南関東地域からの移流を考える上で指標となるべき金属成分の条件は、人為的起源である発生源がある程度わかっており、かつ、それらが南関東地域に集中していることが必要である。Fig. 7-7 に示した成分でその条件を満たすと考えられるのはバナジウムである。バナジウムは重油燃焼施設の指標とされる元素であり(Dundar, 2006)、東京湾周辺の重工業地帯はその巨大発生源になっている。一方、群馬における重

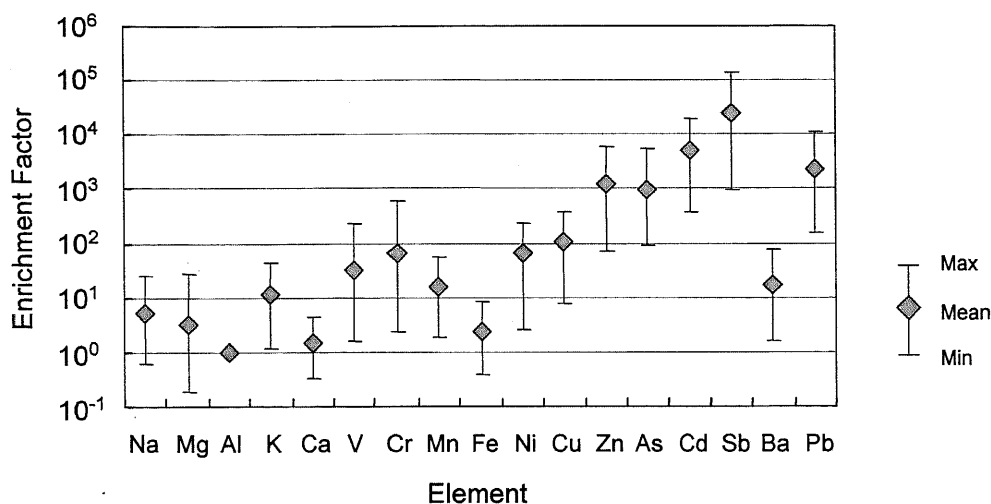


Fig. 7-7 Enrichment factors (EF) in FP collected in Maebashi.

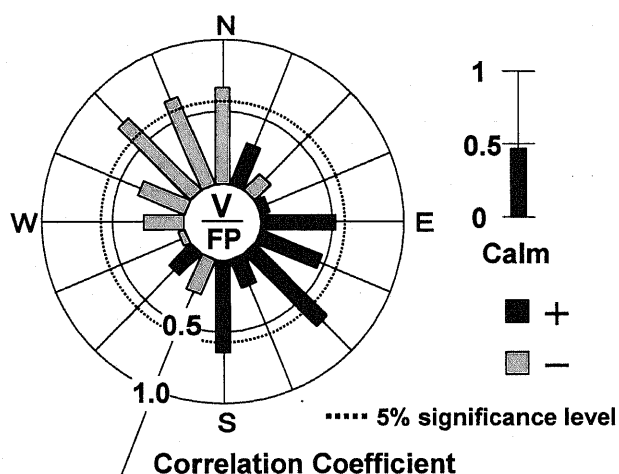


Fig. 7-8 Correlation between wind direction and enrichment factor of vanadium in Maebashi.

油燃焼量はその 1/40 以下と非常に小さい。また、バナジウムの EF と風向頻度との相関関係を調べたところ、Fig. 7-8 に示すように東～南風と有意 ( $p < 0.05$ ) な正の相関が見られた。以上のことから、南関東地域からの移流を考察するのにバナジウムがその指標として有用であると考えられた。

#### 4. 考察

##### 4.1. 前橋と赤城山への大気の流れ

Fig. 7-4 から硝酸塩エアロゾル濃度の季節変動が最も大きい、前橋と赤城山ではその挙動が必ずしも一致していない。これは、前述したように反応の相手となるアンモニアガス濃度の差が大きいという理由もあるが、大気の流れ経路が両地点で異なる可能性も考えられる。そこで、各採取期間における後方流跡線解析を行った。前橋と赤城山では水平距

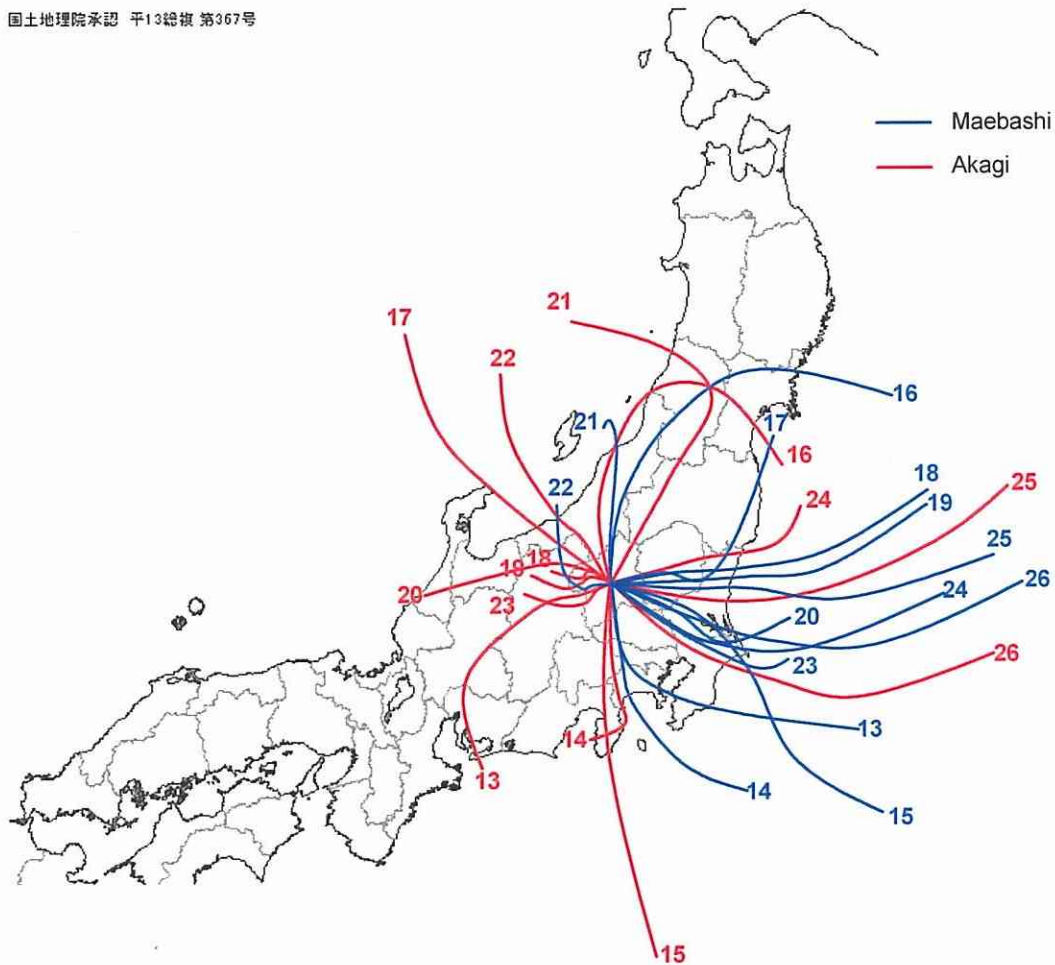


Fig. 7-9 Back trajectories of air mass arriving at Maebashi and Akagi in May 2003. Numbers indicate the date.

離は約 10 km と極めて近いので、同一の地点と見なし、標高を前橋が 100 m、赤城山を 1500 m として解析した。モデルは米国海洋大気庁(National Oceanic and Atmospheric Administration: NOAA)が提供している HYSPLIT を用いた。トラベルタイムは 24 時間、試料採取期間における各日、午前 9 時における後方流跡線を求めた。一例として、2003 年 5 月の解析結果を Fig. 7-9 に示した。前橋では東から南よりの流跡線が多いのに対し、赤城山では前橋と一致する流跡線もあるものの、相対的に西から北よりの流跡線が多いのが特徴であった。赤城山のような標高の高い場所では地上付近と異なり、夏季であっても南からの影響を常時受けているわけではないことがわかった。第 6 章で述べたように、赤城山における霧水中の硝酸イオン濃度が短時間で急上昇することが確認されている。このように夏季において、赤城山では南関東地域の影響を常時受けているわけではないが、もともとが清浄な地域であるため、一過性であってもその影響が表面に現れやすいと思われる。

Fig. 7-10 (a)に 2003 年 7 月の採取期間における前橋の SPM 濃度の推移を示した。7 月 20 日および 25 日に SPM 高濃度のピークが見られる。このときの大気の流れ経路を詳細に見るため、3 時間毎の後方流跡線を求めた。7 月 18 日 9 時から 7 月 21 日 9 時までの後方流跡線を Fig. 7-10 (b)に示す。トラベルタイムは Fig. 7-9 同様、24 時間とした。後方流跡線

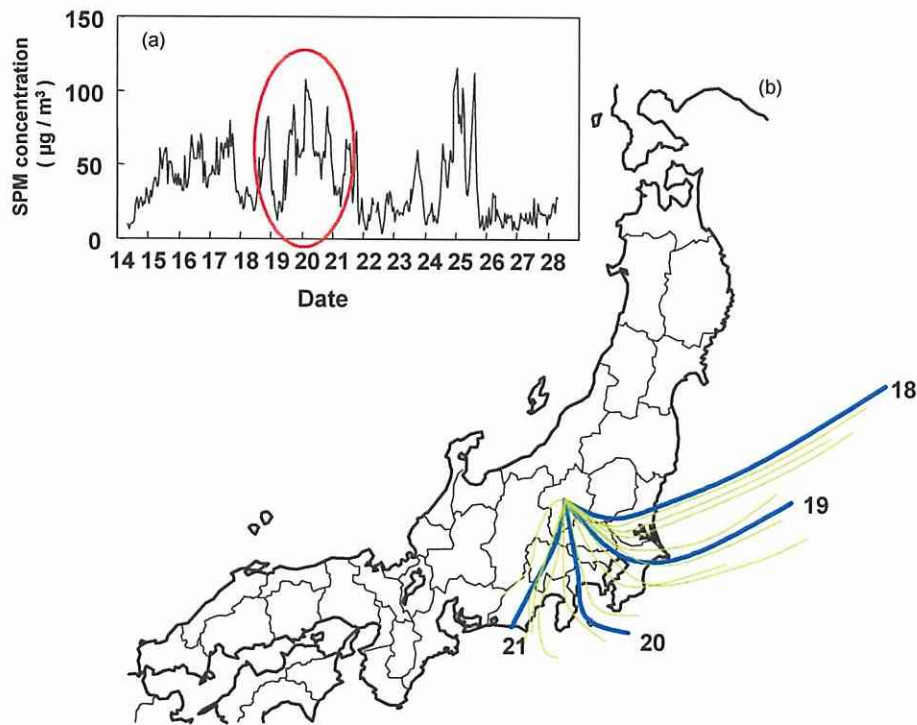


Fig. 7-10 SPM concentration at Maebashi in July 2003 (a) and back trajectories of air mass arriving at Maebashi from 18 - 21 July 2003. Numbers indicate the date at 9:00.

は東南東から南西方向へ、時間の経過とともに時計回りに移動しており、SPM が高濃度となった時刻にはほぼ南関東地域を通過してきている。図には示さないが、7月25日のピーク時も同傾向の後方流跡線が得られた。これらの結果は、前橋の粒子状物質濃度が南関東地域の影響を多少なりとも受けていることを示唆している。本研究では高時間分解能での粒子状物質の採取ができていないため、前橋のSPM高濃度事象とその成分との関係までは明らかにすることはできなかった。

#### 4.2. 前橋における移流の寄与の試算

これまでの観測で、前橋におけるSPM環境基準超過の主原因の一つは、硝酸および硫酸塩エアロゾルが高濃度であることが判明し、南関東地域からの空気の流入がそれに何らかの寄与をしていることがわかった。そこで、硝酸および硫酸塩エアロゾルに及ぼす南関東地域からの影響の程度を重回帰分析を用いて試算した。季節的な偏りを避けるため、試算に用いたデータ2003年4月～2004年3月の1年間のデータ(n=11、2004年2月は欠測)を使用した。

目的変量は硝酸塩エアロゾル濃度および硫酸塩エアロゾル濃度であるが、硝酸塩エアロゾルは揮発性粒子である。このため、3.2.で述べたように、硝酸塩エアロゾル濃度はアーティファクトの影響があること、粒子とガスの平衡状態が気温や湿度の影響を受けやすく、絶えず変化していることを考えると、そのまま硝酸エアロゾル濃度を目的変量とするのは不適當である。そこで今回は全硝酸( $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ )濃度を目的変量として重回帰分析を行った。硫酸塩エアロゾルは不揮発性であるので、硝酸塩エアロゾルのような問題点はない

Table 7-2 Results of multiple regression analysis for the concentrations of total nitric acid (a) and sulfate aerosol (b) in Maebashi

	Variable	PRC <sup>1</sup>	SE <sup>2</sup>	SPRC <sup>3</sup>	t-value <sup>4</sup>	p-value
(a)	V	35.787	10.892	0.526	3.286	0.011
	SO <sub>2</sub>	2.651	0.583	0.728	4.547	0.002
	const. term	-96.732	36.655	-	2.639	-
(b)	V	12.545	4.481	0.682	2.800	0.021
	const. term	12.350	10.920	-	1.131	-

1: partial regression coefficient

2: standard error

3: standardized partial regression coefficient

4: t-value = |PRC| / SE

ため、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度をそのまま目的変量とした。

説明変量としては 3.4.2.での検討結果から南関東地域からの移流の指標としてバナジウム濃度を、測定地点近傍の影響の指標としては二酸化硫黄濃度を選択した。山神ら(2003)は名古屋市における二酸化硫黄排出量と大気中二酸化硫黄濃度には有意な相関関係があることを示している。また、全国における二酸化硫黄濃度の調査結果(全国環境研協議会、2008)によれば、大気中の二酸化硫黄濃度は発生源近傍での二酸化硫黄排出量に応じた濃度を示すという特徴がある。さらに、Fig. 7-3 に示したように前橋における二酸化硫黄濃度はバナジウムとは異なり、冬季に高くなることに加え、風向頻度との相関も認められず、南関東地域からの直接的な影響を受けていないことが示唆された。以上から、測定地点近傍の大気質の指標として、二酸化硫黄濃度は適当であると考えられた。

変数強制投入法により得られた重回帰分析の結果を Table 7-2 に示した。前橋における全硝酸および硫酸塩エアロゾル濃度、いずれも有意な(それぞれ、自由度調整済み重回帰係数 0.87、 $p < 0.01$ ; 0.75、 $p < 0.05$ ) 回帰式が得られた。各説明変量の t 値は目的変量に対する寄与を表す。定数項は 2 つの説明変量では説明しきれない何らかの影響を表している。全硝酸濃度では、バナジウム、二酸化硫黄ともに有意な偏回帰係数が得られた。それぞれの t 値から全硝酸濃度に対する寄与率を計算すると、移流の影響(バナジウム)はおおよそ 30%、測定地点近傍の影響(二酸化硫黄濃度)はおおよそ 45% となった。残りの 25% は定数項によるもので、不明分である。硫酸塩エアロゾル濃度については、二酸化硫黄の寄与は有意でないとされ、結果としてバナジウムとの単回帰式となった。バナジウムと定数項の t 値から寄与率を求めると、硫酸塩エアロゾル濃度は少なくとも 70% は移流の影響を受けていると推定された。

全硝酸および硫酸塩エアロゾル濃度に影響を与える要因は日射量等、今回選択した説明変量以外にも考えられる。したがって、本来の重回帰分析の利用法である、全硝酸や硫酸塩エアロゾル濃度を予測するという目的であれば、今回の方法は説明変量の決め方に議論の余地があり、不十分かもしれない。しかしながら、今回の目的は前橋における全硝酸あるいは硫酸塩エアロゾルが、移流と測定地点近傍のどちらの影響を強く受けているかを比較することである。したがって限定的ではあるが、この重回帰分析の結果は移流の影響をある程度定量的に示していると考えられる。

## 5. まとめ

群馬県における SPM 環境基準超過原因を特定し、南関東地域からの汚染物質移流の影響の程度を把握することを目的に、前橋と赤城山においてガス状および粒子状物質を観測した。群馬県における SPM の主要成分は、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび炭素成分であった。特に春先に SPM が高くなる傾向があり、これには硝酸アンモニウムの生成が大きく寄与していた。この傾向は平野部の前橋で顕著であり、その原因の一つは前橋の高いアンモニアガス濃度であると考えられた。炭素成分(EC)は関東八都県市のディーゼル排ガス規制が導入された 2003 年 10 月前後を比較すると、有意に規制後の濃度が低下していた。群馬県での SPM 濃度に特に重要な役割を果たす硝酸（全硝酸）および硫酸塩エアロゾルの起源を重回帰分析により推定したところ、南関東地域由来が少なくともそれぞれ 30 %、70 %となった。この結果から、SPM は群馬県というローカルスケールでの問題ではなく、少なくとも関東地方というメソスケールでの汚染機構が存在することが明確になりつつある。したがって、この問題は各地方自治体が単独ではなく、もっと広範囲で連携し、対策を考える必要があるだろう。

## 第 8 章 総括

群馬県内の大気汚染物質について、影響する空間スケール別に整理することによって、群馬県内における分布および挙動を解明し、有効な大気汚染対策に役立てることを目的に研究を行った。異なる三つの空間スケール（ミクروسケール、ローカールスケールおよびメソスケール）を考え、その空間スケール内で現在問題となっている、あるいは問題になりそうな大気汚染現象を選択した。それぞれの大気汚染現象について、モニタリングデータを収集および解析することで、有効な行政施策の提案を行った。

第一部では有害大気汚染物質によるミクروسケール（概ね 5 km 以内）の汚染を取り扱った。有害大気汚染物質の中でも群馬県内での発生が多い上位 5 物質（いずれも VOC）の濃度分布を調査し、発生源近傍での住民の健康リスク評価を行った。

まず第 2 章において、リスク評価する上で必要となる VOCs の平均的な大気中濃度をできるだけ正確に求める測定手法について検討した。正確な年平均値は、年間の延べ観測時間をできるだけ長くすることで得られることから、本研究では従来の 24 時間採取に代え、一週間連続採取することとし、現在各自治体で広く用いられている、キャニスター採取による長期間採取法を確立した。この方法であれば、例えば四半期に一度の測定であっても、延べ 28 日間の試料採取時間となり、従来の 24 時間採取を月に一度行うのと比較して 2.5 倍程度の試料採取時間を確保できる。従来法である 24 時間採取、年 12 回とここで確立した方法である一週間採取、年 4 回の測定結果から得られた年間の平均値を比較した。その結果、従来の方法では年平均値が 1～1.5 倍高く、これは 12 回の測定のうち 1、2 回観測された高濃度事象に平均値が影響されることで起こった。従来法での測定値を幾何平均することで年平均値を求めると、概ね一週間採取法、年 4 回測定での年平均値と一致することがわかり、測定値の継続性も保てると考えられた。したがって、この方法でモニタリングを行うことで、分析回数を低減することができるため、モニタリングのためのコスト削減にも役立つと思われる。ただし、本法を用いても必ずしも正確な年平均値を求められない物質も存在する可能性があり、対象とする測定地点における VOCs の挙動をある程度把握してから、本法によるモニタリングを行うのが適当であろう。

第 3 章ではこの一週間採取法を用いて、VOCs 高排出事業所周辺の環境調査を行い、シミュレーションを併用して、周辺住民の健康リスクを見積もった。現状の排出量では、発がんリスク管理レベルを  $10^{-5}$  とした場合でも、それを超過する地域は工場敷地周辺に限られており、多くの住民の健康リスクを上昇させるまでには至っていなかった。シミュレーション結果は実測値より大幅に高濃度であったが、これは事業所からの排出量が正確に把握されていないことが主原因と考えられた。このため、実際に事業所に立ち入り調査して正確な排出量を求め、それを基に再計算したところ、概ね実測値と一致した。正確な排出量が把握できれば、周辺住民の健康リスクを必ずしも実測に頼らずにある程度見積もることが可能であることがわかった。地方公共団体は直接事業所へ立ち入り、事業者と接することが比較的容易にできるため、化学物質の大気への排出という観点にも注意を払って立ち入り調査を行えば、化学物質による周辺大気の状態を効率的に把握できるであろう。

第二部ではローカルスケールとして、群馬県全体における 10 種の有害大気汚染物質の分布を求め、物質の排出特性と地域間の濃度差について考察した。

第 4 章では一次排出のみと考えられる 9 種の VOCs について、排出量とその濃度分布を考察した。群馬県内で排出量がほとんどない物質については、濃度レベルが低く、年間を通して濃度変動も極めて小さかった。これは群馬県外部からの移流もほとんどない（影響しない）ことを示唆している。ある程度排出がある物質については、ほぼ排出量に応じた濃度となったが、主として移動発生源から排出されるベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは排出量に比して一般環境中での濃度が高くなる傾向にあった。ベンゼンについては、濃度の漸減傾向は見られたものの、交通量が多い都市部の幹線道路沿いでは、発がんリスク管理レベル  $10^{-5}$  を超過する可能性が示唆された。これら 9 種の VOCs はその地域の人間活動にほぼ応じた濃度分布を示した。これらの物質の排出は低下傾向にあることから、今後は道路沿道を中心としたモニタリングが重要となるであろう。

第 5 章では排出源として一次排出と二次生成の両方が考えられるホルムアルデヒドについて、都市部の幹線道路沿いと郊外の桑畑の中での濃度を比較した。1 回/月の頻度で 24 時間の試料採取を行い、55 ヶ月間調査した結果、都市部では平均  $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、郊外では  $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。ただし、両地点での濃度に有意差は見られず、特に夏季においてはほぼ同レベルの濃度であった。また、どちらの地点においても、暖候期（4～9 月）は寒候期（10 月～3 月）より有意に濃度は高かった。ホルムアルデヒド濃度が  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過するような高濃度時では、二次生成の寄与は 60 % 以上、場合によっては 80 % にも達することがわかった。以上の点から、群馬県の大気中ホルムアルデヒド濃度は主として二次生成に支配され、濃度分布は発生源の状況にはあまり左右されないことがわかった。これは一次排出が主である物質の濃度分布と対照的であった。ホルムアルデヒドによるリスクは、発がん管理レベル  $10^{-5}$  とすれば、ほぼ全ての県民がそれを超過する濃度に曝露されていることが明らかとなった。

第三部では酸性霧および粒子状物質の観測を通して、メソスケールの大気汚染、すなわち、群馬県の大気が外部、主として南関東地域から受ける影響について考察した。

第 6 章では赤城山および榛名山で発生する霧を 5 年間観測し、成分の違いおよび強い酸性霧が観測されたときの空気の流入経路を考察した。さらに三宅島噴火時にそこから発生する火山ガスが赤城山の霧水に与える影響について調査した。赤城山と榛名山では 5 年間の平均で見ると、ほぼ同様の霧水成分であり、いずれも硝酸ガスが霧水の酸性化に大きく寄与していた。しかしながら、個別の霧水成分は同時期に採取された霧でも必ずしも同じでなく、赤城山と榛名山で別々の気塊による影響が見られた。赤城山は主として南関東地域からの影響を受けたが、榛名山では東海あるいは関西地方からの影響も示唆された。三宅島からの火山ガスは赤城山の霧水成分に大きな影響を与え、成分のほとんどが塩酸と硫酸で構成される霧も観測された。また、地上付近で火山ガスが観測されない場合でも、標高の高い場所ではその影響が現れる場合があることが明らかとなった。このように、間接的ではあるが、南関東地域からの移流が群馬県の大気に影響を与えていることが確認された。

第 7 章では群馬県における SPM 高濃度事象の解明と、南関東地域からの移流の影響を



定量的に考察しようと試みた。群馬県の SPM は春～夏にかけて高濃度になり、初冬季に高濃度となる南関東地域とは異なる挙動を示した。群馬県におけるこの SPM 高濃度事象には二次的に生成する硝酸塩エアロゾルおよび硫酸塩エアロゾルが大きく関与していた。バナジウムは南関東地域からの移流の良い指標となることがわかった。これをもとに、前橋における全硝酸および硫酸塩エアロゾル濃度を目的変量、バナジウムおよび二酸化硫黄濃度を説明変量として、重回帰分析を行った。この結果から南関東地域からの大気汚染物質の移流が前橋の全硝酸および硫酸塩エアロゾル与える影響を試算したところ、それぞれ少なくとも 30%、70%となった。

以上の結果を総括すると、群馬県における大気汚染はローカル～メソスケールでの汚染が問題であることがわかった。これは一次排出物質よりむしろ、二次生成による大気汚染が重要であることを示している。日本の大都市は海岸沿いの平野部に多く存在していることを考えると、群馬県と同様立地条件にある地域、例えば近畿圏や名古屋圏などの後背地で同様の問題が起こっている可能性を否定できない。これまでの日本の大気汚染行政はマイクロ～ローカルスケールでの対策に終始してきており、確かにその実績は上がったと言える。また、東アジアスケールとなると EANET が設立され、活動が活発化しつつある。さらに、グローバルスケールではモントリオール議定書や京都議定書など、国際間の取り決めがなされている。しかしながら、メソスケールでの汚染に関しては、研究レベルでの実態把握は進展しているものの、適切な対策がとられてきたとは言い難い。これは、マイクロ～ローカルスケールでの汚染は都道府県（市）が、東アジア～グローバルスケールでの汚染は国が、それぞれ主体となって対策を進めているのに対し、メソスケールでは主体となる組織が存在しないということも関係しているかも知れない。

大都市部や大規模工業地域を有する地域においては、マイクロ～ローカルスケールでの大気汚染対策は依然として重要課題であろう。しかしながら、特に群馬県のような地域では、（基準値の是非は別にしても）環境基準達成率が極めて低い光化学オキシダントや今後導入が予定されている PM<sub>2.5</sub> による規制など、二次生成によって生じる物質対策が今後ますます重要になると思われる。これは言い換えれば、メソスケールでの大気汚染対策を推進させることであり、広域（例えば首都圏）の自治体が一丸となって対策に取り組む必要があるであろう。

## 引用文献

- 安達富士夫、河野寛万、三沢一朗 (1998) : 有害大気汚染物質測定用標準ガスの品質について、環境と測定技術、**25** (7)、59-68.
- Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M., Tamaki, M. (2001): Fog and precipitation chemistry at Mt. Rokko in Kobe, April 1997-March 1998, *Water Air Soil Pollut.*, **130**, 1517-1522.
- Aikawa, M., Hiraki, T., Shoga, M. and Tamaki, M. (2005): Chemistry of fog water collected in the Mt. Rokko area (Kobe city, Japan) between April 1997 and March 2001, *Water Air Soil Pollut.* **160**, 373-393.
- Anderson, J., Baumgardner, R., Mohnen, V., Bowser, J. and Isil, S. (1998): Cloud chemistry in the eastern United States, Proceedings of 1st International Conference on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, pp. 53-56.
- Anderson, L. G., Lanning, J. A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R. H., Wolfe, P. (1996): Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmos. Environ.*, **30**, 2113-2123.
- Andersson, F. O. (1989): Air pollution impact on Swedish forests-present evidence and future development, *Environ. Monit. Assess.* **12**, 29-38.
- 安藤仁 (1998) : キャニスター捕集-VOC 分析法におけるトラベルブランク値の扱いについて、有害大気汚染物質モニタリングに関する討論会資料.
- Arias, M. C. and Hastie, D. R. (1996): Radical chemistry at the SONTOS site in rural Ontario, *Atmos. Environ.* **30**, 2167-2175.
- Arlander, D. W., Brüning, D., Schmidt, U., Ehhalt, D. H. (1995): The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II, *J. Atmos. Chem.* **22**, 251-268.
- 朝来野国彦、西山健一朗、佐藤静雄 (1988) : 浮遊粒子状物質汚染の現状と対策、大気汚染学会誌、**23**、129-142.
- Asman, W. A. H. and Janssen, A. J. (1987): A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe, *Atmos. Environ.* **21**, 2099-2119.
- Baez, A. P., Padilla, H. G., Belmont, R. D. (1993): Scavenging of atmospheric formaldehyde by wet precipitation, *Environ. Pollut.*, **79**, 271-275.
- Bakeas, E. B., Argyris, D. I., Siskos, P. A. (2003): Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, *Chemosphere* **52**, 805-813.
- Battoe, L. E. and Lowe, E. F. (1992): Acidification of Lake Annie, Highlands Co., FL, *Water Air Soil Pollut.*, **65**, 69-80.
- Benning, L. and Wahner, A. (1998): Measurements of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde during POPCORN 1994 using 2,4-DNPH coated silica cartridges, *J. Atmos. Chem.* **31**, 105-117.
- Braun, S. and Flückigera, W. (1989): Effect of ambient ozone and acid mist on aphid development, *Environ. Pollut.*, **56**, 177-187.
- Brymer, D. A., Ogle, L. D., Jones, C. J., Lewis, D. L. (1996): Viability of Using SUMMA Polished Canisters for the Collection and Storage of Parts per Billion by Volume Level Volatile Organics,

*Environ. Sci. Technol.*, **30**, 188-195.

- Cardin, D. B., Langford, K., Shetty, V. (2001): Improving the Performance of Time Integrated Sampling of TO14 Compounds into Stainless Steel Canisters, *Entech Application note* **902**.
- Cavalcante, R. M., Campeloa, C. S., Barbosaa, M. J., Silveirab, E. R., Carvalhoc, T. V. Nascimento, R. F. (2006): Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil, *Atmos. Environ.* **40**, 5701-5711.
- Chang, Y. S., Carmichael, G. R., Kurita, H., Ueda, H. (1989): The transport and formation of photochemical oxidants in central Japan, *Atmos. Environ.* **23**, 363-393.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L.C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., Purcell, R. G. (1993): The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U. S. air quality studies, *Atmos. Environ.*, **27A**, 1185-1201.
- Coelho, C. H., Francisco, J. G., Nogueira, R. F. P., Campos, M. L. A. M. (2008): Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning, *Atmos. Environ.* **42**, 7115-7121.
- Comes, F. J., Forberich, O., Walter, J. (1997): OH field measurements: A critical input into model calculations on atmospheric chemistry, *J. Atmos. Sci.* **54**, 1886-1894.
- Cox, R. M., Spavold-Tims, J., Hughes, R. N. (1989): Acid fog and ozone: Their possible role in birch deterioration around the bay of Fundy, Canada, *Water Air Soil Pollut.*, **48**, 263-276.
- Craft, T. R., Bermudez, E., Skopek, T. R. (1987): Formaldehyde mutagenesis and formation of DNA-protein crosslinks in human lymphoblasts in vitro, *Mutat. Res.*, **176**, 147-155.
- Dommen J., Prevot A. S. H., Neininger B., Baeumle M. (2002): Characterization of the phot-oxidant formation in the metropolitan area of Milan from aircraft measurements, *J Geophys Res.*, **107** (D22), LOP10.1-LOP10.14.
- Duane, M., Poma, B., Rembges, D., Astorga, C., Larsen, B. R. (2002): Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy, *Atmos. Environ.* **36**, 3867-3879.
- Dundar, M.S. (2006): Vanadium concentrations in settled outdoor dust particles, *Environ. Monit. Assess.*, **123**, 345-350.
- EPA (1984): Quality assurance handbook for air pollution measurement systems, Vol. 5. Precipitation measurement systems (Interim edition). US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R/94/038c.
- Feron, V. J., Tile, H. P., de Vrijer, F., Woutersen, R. A., Cassee, F. R., van Bladeren, P. J. (1991): Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment, *Mutat. Res.*, **259**, 363-385.
- Filleul, L., Baldi, I., Dartigues, J. F., Tessier, J. F. (2003): Risk factors among elderly for short term deaths related to high levels of air pollution, *Occp. Environ. Med.*, **60**, 684-688.
- 藤田慎一 (1993) : 火山活動と環境の酸性化、大気汚染学会誌、**28**、72-90.
- 藤田慎一 (2002) : 東アジアの酸性雨、大気環境学会誌、**37**、1-22.
- 古野朗子、長井晴康、梅山信昭、茅野政道 (2002) : 三宅島火山性ガスのリアルタイム広域拡散予測と解析、大気環境学会誌、**37**、23-34.
- Fuzzi, S., Orsi, G., Mariotti, M. (1985): Wet deposition due to fog in the Po Valley, Italy, *J. Atmos.*

- Chem.*, **3**, 289-296.
- Galperin, M. V. and Sofiev, M. A. (1998): The long-range transport of ammonia and ammonium in the Northern Hemisphere, *Atmos. Environ.* **32**, 373-380.
- Geng, F., Xu, J., Zhou, G., Peng, L., Gao, W., Tang, X., Tie, X., Zhao, C. (2008): Characterizations of ozone, NO<sub>x</sub>, and VOCs measured in Shanghai, China, *Atmos Environ*, **42**, 6873-6883.
- German, J. A. and Harper, M. B. (2002): Environmental control of allergic diseases, *Am. Fam. Physician.*, **66**, 419-426.
- Grosjean, E., Green, P. G., Grosjean, D. (1999): Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl) hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **71**, 1851-1861.
- 群馬県 (2001) : 平成 11 年度全国道路交通情勢調査.
- 群馬県 (2006) : 平成 17 年度全国道路交通情勢調査.
- 群馬県 (2009) : 平成 20 年版環境白書.
- Haagen-Smit, A. J. (1952): Chemistry and physiology of Los Angeles Smog, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342-1346.
- 長谷川敦子 (1998) : キャニスター— GC/MS による大気中揮発性有機化合物測定、環境と測定技術、**25 (8)**、53-56.
- 長谷川敦子 (2001) : キャニスターに採取された環境大気中化学物質の保存安定性の検討、環境化学、**11**, 163-172.
- 長谷川就一、若松伸司、田邊潔 (2005) : 同一大気試料を用いた熱分離法および熱分離・光学補正法による粒子状炭素成分分析の比較、大気環境学会誌、**40**、181-192.
- 長谷川就一、若松伸司、田邊潔、小林伸治 (2006) : 都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態、エアロゾル研究、**21**、312-321.
- 長谷川駿、鎌田素之、野知啓子、赤井仁志、山口太秀 (2009) : 循環式浴槽システムにおけるトリハロメタンのリスク評価に関する研究、第 43 回日本水環境学会年会講演集、pp. 363.
- 長谷川敬洋 (2003) : 浮遊粒子状物質(SPM)対策に係る最近の動向、環境衛生工学研究、**17 (3)**、242-247.
- 速水洋、内田敬、桜井達也、藤田慎一、三浦和彦 (2005) : 1999 年夏の関東地方における SPM 低濃度現象の気象的要因、大気環境学会誌、**40**、193-200.
- 早崎将光、菅田誠治、大原利眞、若松伸司、宮下七重 (2007) : 1992 - 2004 年度の SPM 環境基準達成率に対する黄砂現象の影響、大気環境学会誌、**42**、188-199.
- 東野晴行 (2009) : リスク評価ツールとしての大気拡散モデルの開発、大気環境学会誌、**44**、59-66.
- 姫野修司、浦野紘平 (2003) : 長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上、大気環境学会誌、**38**、67-77.
- Hoffman, G. L., Duce, R. A., Hoffman, E. J. (1972): Trace metals in the Hawaiian marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **77**, 5322-5329.
- 星純也、中浦久雄、石井康一郎、芳住登紀子、渡辺のぶ子、松田初弘、早福正孝 (2002 a)

- ：有害大気汚染物質連続測定データを用いた大気中濃度分布の特徴、東京都環境科学研究所年報、3-11.
- 星純也、石井康一郎、井原真理子、小島茂喜、桜井健郎、森口祐一、田邊潔、若松伸司 (2002 b) : 自動車トンネルを利用した排ガス調査 (Ⅲ)、東京都環境科学研究所年報、12-19.
- 星純也 (2002) : 揮発性有害大気汚染物質自動分析装置によるモニタリングの現状、環境と測定技術、**29 (7)**、59-67.
- 星純也、天野冴子、佐々木裕子 (2004) : 道路沿道および後背地における炭化水素成分の組成と濃度分布、東京都環境科学研究所年報、85-93.
- Husain, L. and Dutkiewicz, V. A. (1990): A long-term (1975–1988) study of atmospheric  $\text{SO}_4^{2-}$ : Regional contributions and concentration trends, *Atmos. Environ. Part A*, **24**, 1175-1187.
- 指宿堯嗣 (1987) : 大気環境における不均一系化学反応、大気汚染学会誌、**22**、1-23.
- 市川陽一 (1998) : 酸性物質の長距離輸送、大気環境学会誌、**33**、A9-A18.
- 井川学、補伽栄一、細野哲也、岩瀬光司、長島律 (1991) : 酸性霧の化学組成と洗浄効果、日本化学会誌、698-704.
- Igawa, M., Tsutsumi, Y., Mori, T., Okochi H. (1998): Fogwater chemistry at a mountainside forest and the estimation of the air pollutant deposition via fog droplets based on the atmospheric quality at the mountain base, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1566-1572.
- 井川学 (1999) : 丹沢・大山における森林衰退と酸性霧、環境科学会誌、**12**、233-240.
- Igawa, M., Matsumura, K. and Okochi, H. (2001): Fog water chemistry at Mt. Oyama and its dominant factors, *Water Air Soil Pollut.* **130**, 607-612.
- Igawa, M., Matsumura, K., Okochi, H. (2002): High frequency and large deposition of acid fog on high elevation forest, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1-6.
- 飯島明宏、堀越壮一、田子博、熊谷貴美代、富岡淳、加藤政彦、関順司、小澤邦寿 (2006) : 亜鉛精錬工場周辺地域における浮遊粒子中カドミウムの動態解析、全国環境研会誌、**31**、206-212.
- Iijima, A., Tago, H., Kumagai, K., Kato, M., Kozawa, K., Sato, K., Furuta, N. (2008): Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multielement analysis and source receptor models, *J. Environ. Monit.*, **10**, 1025-1032.
- Ikedo, Y., Murano, K., Sekiguchi, K. (1989): An estimation of chemical species in fog on Mt. Akagi by a mathematical model, *Environ. Technol. Letters*, **10**, 929-939.
- 池田有光、安田龍介、東野晴行、渡辺竜馬、畠山史郎、村野健太郎 (1995) : 赤城山で発生する酸性霧と大気汚染の解析、大気環境学会誌、**30**、113-125.
- 糸井龍一、甲斐辰次、田中俊昭、福田道博 (2000) : 九重火山の噴気地帯からの塩化水素ガス放出量の経年変化、日本地熱学会誌、**22**、159-169.
- Jacob, D. J., Waldman, J. M., Haghi, M., Hoffmann, M. R., Flagan, R. C. (1985): Instrument to collect fogwater for chemical analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1291-1293.
- Johnson, C. A., Sigg, L., Zobrist, J. (1987): Case studies on the chemical composition of fogwater: The influence of local gaseous emissions, *Atmos. Environ.*, **21**, 2365-2374.
- Kajihara, H., Ishizuka, S., Fushimi, A., Nakanishi, J. (2000): Population risk assessment of ambient

- benzene and evaluation of benzene regulation in gasoline in Japan, *Environ. Eng. Policy*, **2**, 1-9.
- 環境庁 (1971) : 昭和 46 年版公害白書、pp. 77.
- 環境庁 (1981) : 湿性大気汚染調査総合報告書 (総括編)、pp. 170-197.
- 環境庁 (1997) : 有害大気汚染物質測定方法マニュアル.
- 兼保直樹、吉門洋、近藤裕昭 (2002 a) : 広域・高時間分解観測による初冬季高濃度 SPM の主要化学組成および水分影響の解析、大気環境学会誌、**37**、108-121.
- 兼保直樹、吉門洋、近藤裕昭、守屋岳、鈴木基雄、白川泰樹 (2002 b) : 組成別 SPM 濃度シミュレーション・モデルの開発と初冬季高濃度大気汚染への適用 (I)、大気環境学会誌、**37**、167-183.
- 兼保直樹、吉門洋、近藤裕昭、守屋岳、鈴木基雄、白川泰樹 (2002 c) : 組成別 SPM 濃度シミュレーション・モデルの開発と初冬季高濃度大気汚染への適用 (II)、大気環境学会誌、**37**、302-319.
- 関東地方環境対策推進本部大気環境部会 (2009) : 平成 19 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書、pp. 75-96.
- 柏倉桐子、佐々木左宇介、坂本和彦 (2009) : 近年のガソリン車における規制・未規制大気汚染物質排出量と排出傾向、大気環境学会誌、**44**、102-116.
- 片山学、大原利眞、鶴野伊津志、村野健太郎、畠山史郎 (2007) : 冬季・九州地域で観測された高濃度エピソードに対する中国メガスチエの影響、大気環境学会誌、**42**、175-187.
- Kato, S., Kajii, Y., Itokazu, R., Hirokawa, J., Koda, S., Kinjo, Y. (2004): Transport of atmospheric carbon monoxide, ozone, and hydrocarbons from Chinese coast to Okinawa island in the Western Pacific during winter, *Atmos. Environ.* **38**, 2975-2981.
- 加藤善徳、梅田てるみ (2001) : 三宅島火山ガスによる酸性雨への影響、横浜市環境科学研究所報、**25**、38-46.
- 河内昭紀、岡林一木、山本晋、吉門洋、小泉正明、岡本真一、小林恵三、小野憲仁 (2001) : 低煙源工場拡散モデル(METI-LIS Model)の開発、環境管理、**37**、1154-1164.
- 川本克也、浦野紘平 (1987) : 大気中有機ハロゲン化合物長期間モニタリングのための捕集方法、日本化学会誌、1746-1752.
- 風早康平 (2001) : 三宅島噴火と広域大気汚染 三宅島噴火における火山性ガスの噴出量、資源環境対策、**37**、497-502.
- 風早康平、篠原宏志、宇都浩三、平林順一、野上健治、森 博一、尾台正信、中堀康弘、中田節也 (2001) : 三宅島火山 2000 年噴火における火山ガス 火山灰の付着ガス成分および SO<sub>2</sub> 放出量から推測される脱ガス環境、地学雑誌、**110**、271-279.
- 経済産業省、環境省 (2003) : 平成 13 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要.
- Khoder, M. I. (2002): Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area, *Chemosphere*, **49**, 675-684.
- Kim, M. and Kim, H. (2006): Cloud/fog water chemistry at a high elevation site in South Korea, *J. Atmos. Chem.*, **55**, 13-29.
- Kim, W. J., Terada, N., Nomura, T., Takahashi, R., Lee, S. D., Park, J. H., Konno, A. (2002): Effect of formaldehyde on the expression of adhesion molecules in nasal microvascular endothelial

- cells: the role of formaldehyde in the pathogenesis of sick building syndrome, *Clin. Exp. Allergy.*, **32**, 287-295.
- Kitto, A. M. (1992): Intercomparison of annular denuder and filter pack sampling methods for collection of acidifying species in south east England, *J. Aerosol Sci.*, **23**, 699-702.
- Kmiec, G., Zwodziak, A., Acker, K., Wieprecht, W. (1998): Cloud/fog water chemistry at high elevation in the Sudeten Mountains, south-western Poland, Proceedings of 1st International Conference on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, pp. 69-72.
- 小林禧樹、中川吉弘、玉置元則、平木隆年、藍川昌秀、正賀充 (1999) : 霧水により森林樹冠にもたらされる酸性沈着の評価 六甲山のスギ樹冠における測定、環境科学会誌、**12**、399-411.
- 公害健康被害補償予防協会 (2000) : 日本の大気汚染の歴史、pp 97.
- 近藤裕昭、水野建樹、吉門洋、北林興二 (1986) : 南関東地方の浮遊粉塵濃度の動態について (その1)、公害、**21**、107-116.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V. (2004): Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden, *Atmos. Environ.*, **38**, 657-673.
- Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., Sakamoto K. (2009): Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ.*, **43**, 3345-3351.
- Kölliker, S., Oehme M., Dye, C. (1998): Structure elucidation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and Multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode, *Anal. Chem.* **70**, 1979-1985.
- Lange, C. A., Matschullat, J., Zimmermann, F., Sterzik G., Wienhaus, O. (2003): Fog frequency and chemical composition of fog water-a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany, *Atmos. Environ.*, **37**, 3731-3739.
- Lin, N. and Peng, C. (1998): Chemistry of Mountain Clouds Observed in the Northern Taiwan, Proceedings of 1st International Conference on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, pp. 117-120.
- Lipari, F., Dash, J. M., Scruggs, W. F. (1984): Aldehyde emission from wood-burning fireplaces, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 326-330.
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, L., Turpin, B. J., Weisel, C. P., Morandi, M. T., Stock, T. H., Colome, S., Korn, L. R. (2006): Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United States, *Atmos. Environ.*, **40**, 2202-2214.
- Macintosh, D. L., Zimmer-Dauphinee, S. A., Manning, R. O., Williams, P. L. (2000): Aldehyde concentrations in ambient air of coastal Georgia, U. S. A., *Environ. Monit. Ass.* **63**, 409-429.
- 前田泰明、宗森信、鈴木伸 (1989) : 光化学スモッグの発生機構とその抑制、大気汚染学会誌、**24**、397-402.
- Mamaney, Y. (1987): Chemistry of precipitation in Israel, *Sci. Total Environ.*, **61**, 1-13.
- 丸山良子 (2008) : 微小粒子状物質の生体影響－自律神経への影響を測定する－、エアロゾル研究、**23**、187-192.

- Masia, P., Allegrini, I., Gagliardi, R.V., Hillamo, R. E. (1997): Comparison of the performance of diffusional denuder, virtual impactor/filter pack and impactor methods in atmospheric chemistry studies, *J. Aerosol Sci.*, **28**, S617-S618.
- 松本光弘、村野健太郎 (1998) : インフレンシヤル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察—奈良市における通年観測—、日本化学会誌、495-505.
- 松本光弘、植田直隆、青山善幸、都築英明、西川嘉範、田口圭介、玉置元則、平木隆年、正賀充、酒井哲男、北瀬勝 (1999) : インフレンシヤル法による東海・近畿・北陸地域における乾性沈着量の評価、全国公害研会誌、**24**、190-198.
- 松本利恵、唐牛聖文、米持真一、村野健太郎 (2002) : 三宅島火山ガスによる高濃度二酸化硫黄および硫酸性強酸性雨の観測、大気環境学会誌、**37**、357-373.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Wiedinmyer, C., Greenberg, J. P., Izawa, Y., Kawamura, K. (2007): Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls, *Atmos. Environ.*, **41**, 790-796.
- McClenny, W. A., Oliver, K. D., Jacumin, H. H. Jr., Daughtrey, E. H. Jr. (2002): Ambient level volatile organic compound (VOC) monitoring using solid adsorbents — Recent US EPA studies, *J. Environ. Monit.*, **4**, 695-705.
- Millet, M., Sanusi, A., Wortham, H. (1996): Chemical composition of fogwater in an urban area: Strasbourg (France), *Environ. Pollut.*, **94**, 345-354.
- Minami, Y. and Ishizuka, Y. (1996): Evaluation of chemical composition in fog water near the summit of a high mountain in Japan. *Atmos. Environ.*, **30**, 3363-3376.
- 三好猛雄、巻出義紘 (2001) : 東京都中心部における揮発性有機化合物の大気中濃度変動の測地および発生源との相関に基づく挙動の解析、日本化学会誌、223-237.
- Montero, L., Vasconcellos, P. C., Souza, S. R., Pires, M. A. F., Sancez-Ccoyllo, O. R., Andrade, M. F., Carvalho, L. R. F. (2001): Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3071-3081.
- Morgan, K. T. (1997): A brief review of formaldehyde carcinogenesis in relation to rat nasal pathology and human health risk assessment, *Toxicol. Pathol.* **25**, 291-307.
- 森孝司、大河内博、井川 学 (1997) : 丹沢大山において観測された塩酸を主成分とする pH 1.95 の霧の発生、大気環境学会誌、**32**、157-161.
- Molina, M. J. and Rowland, F. S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, **249**, 810-812.
- 森脇洋 (1999) : LC-MS による環境汚染物質の検出と分析について、大阪市環境科学研究所報告書、**61**、77-82.
- Munger, J. W., Jacob, D. J., Waldman, J. M., Hoffmann, M. R. (1983): Fogwater chemistry in an urban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5109-5121.
- 村野健太郎、関口恭一、寺田信之、水落元之、尾崎裕、泉克幸、福山力、氏家淳雄 (1985) : 赤城山の南東面に発生する滑昇霧の化学組成、科研費環境科学研究報告集、R-11-8、B-248、65.
- von Mutius, E. (2002): Environmental factors influencing the development and progression of pediatric asthma, *J. Allergy Clin. Immunol.*, **109**, S525-532.



- Müller, K. (1997): Determination of Aldehydes and ketones in the atmosphere - A comparative long time study at an urban and a rural site in Eastern Germany, *Chemosphere* **35**, 2093-2106.
- 中嶋敏秋、近藤秀治 (1998) : 都市大気中の有機塩素化合物濃度、大気環境学会誌、**33**, 42-49.
- 中西準子、井上和也 (2005) : 詳細リスク評価書シリーズ4 ジクロロメタン、丸善、東京.
- 中西準子、岸本充生 (2004) : 詳細リスク評価書シリーズ1 1,3-ブタジエン、丸善、東京.
- 中西準子、岸本充生 (2005) : 詳細リスク評価書シリーズ3 トルエン、丸善、東京.
- 中西準子、岸本充生 (2008) : 詳細リスク評価書シリーズ18 ベンゼン、丸善、東京.
- 倪悦勇、熊谷一清、吉永淳、吉野博、篠原直秀、柳沢幸雄 (2007) : 中国都市部における居住環境中のVOCs実態調査、室内環境学会誌、**9**、61-73.
- 西原幸一、日野康良、藤田淳二 (2002) : 測定回数のない年間平均値の信頼幅の推定、香川県環境保健研究センター所報、**1**、68-70.
- 落合伸夫、辻明、瀧川義澄、代島茂樹 (1998) : 低濃度VOHAPs分析における定量精度確保に関する考察—その2、第7回環境化学討論会講演要旨集、pp. 222-223.
- Ochiai, N., Tsuji, A., Nakamura, N., Daishima, S., Cardin, D. B. (2002): Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions, *J. Environ. Monit.*, **4**, 879-889.
- Ochiai, N., Daishima, S., Cardin, D. B. (2003): Long-term measurement of volatile organic compounds in ambient air by canister-based one-week sampling method, *J. Environ. Monit.*, **5**, 997-1003.
- 大原真由美 (2001) : 中国山地沿い(三次)で発生する放射霧と大気汚染物質との関係、第42回大気環境学会年会講演要旨集、pp. 371.
- 大原利眞、鶴野伊津志、黒川純一、早崎将光、清水厚 (2008) : 2007年5月8、9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染—オーバービュー— : 大気環境学会誌、**43**、198-208.
- Ohura, T., Amagai, T., Senga, Y., Fusaya, M. (2006): Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks, *Sci. Total Environ.*, **485**-499.
- 押尾敏夫 (1978) : 千葉県における雨水の化学的性状について(第2報)—雨水成分の三角座標法による解析—、千葉県公害研究所報告、**9**、51-53.
- Pio, C. A., Legrand, M., Alves, C. A., Oliveira, T., Alfonso, J., Casein, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencser, A. (2008): Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmos. Environ.*, **42**, 7530-7543.
- Possanzini, M., Di Palo, V., Cecinato, A. (2002): Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atmos. Environ.*, **36**, 3195-3201.
- Pósfai, M., Anderson, J. R., Buseck, P. R., Sievering, H. (1995): Compositional variations of sea-salt-mode aerosol particles from the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **100**, 23063-23074.
- Rossner, A. and Farant, J. P. (2002): Development of a Flow Controller for Long-Term Sampling of Gases and Vapors Using Evacuated Canisters, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4912-4920.
- Sagebiel, J. C., Zielinska, B., Pierson, W. R., Gertler, A. W. (1996): Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles, *Atmos. Environ.*, **30**, 2287-2296.
- 坂本和彦、小島登貴子、原誠志、大塚壮一、岩本一星、八巻直臣 (1993) : 夏季における大気中脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドの一次排出と二次生成、環境化学、**3**、

- 坂本和彦 (2006) : 揮発性有機化合物(VOC)の排出制御と大気汚染防止法の改正 揮発性有機化合物(VOCs)とは何か、*空気清浄*、**44**、129-138.
- Salvi, S. (2001): Pollution and allergic airways disease, *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.* **1**, 35-41.
- Satsumabayashi, H., Kurita, H., Chang, Y., Carmichael, G. R., Ueda, H. (1995): Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan, *Atmos. Environ.* **29**, 255-266.
- Schell, D., Wobrock, W., Maser, R., Gallagher, M. W., Pahl, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Wiedensohler, A., Weendisch, M. (1997): The size-dependent chemical composition of cloud droplets, *Atmos. Environ.*, **31**, 2561-2576.
- Schemenauer, R. S. Banic, C. M., Urquizo, H. (1995): High elevation fog and precipitation chemistry in southern Quebec, Canada, *Atmos. Environ.* **29**, 2235-2252.
- Schmid, H. P., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., Lavanchy, V. M. H., Bizuak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D. J., Chow, J. C., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K. P., Hitzenger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C. A., Puttock, J., Putaud, J. P., Toom-Saunty, D., Puxbaum, H. (2001): Results of the "Carbon Conference" International Aerosol Carbon Round Robin Test Stage I, *Atmos. Environ.*, **35**, 2111-2121.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 a) : 初期リスク評価書シリーズ 69 ジクロロメタン、pp. 5.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 b) : 初期リスク評価書シリーズ 87 トリクロロエチレン、pp. 5.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 c) : 初期リスク評価書シリーズ 80 テトラクロロエチレン、pp. 5.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 d) : 初期リスク評価書シリーズ 124 ベンゼン、pp. 8.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 e) : 初期リスク評価書シリーズ 114 1,3-ブタジエン、pp. 5.
- 製品評価技術基盤機構 (2005 f) : 初期リスク評価書シリーズ 130 ホルムアルデヒド、pp. 47.
- 関口恭一、狩野和男、氏家淳雄 (1983) : 前橋市に降った pH 2.86 の雨の化学的特徴、群馬県衛生公害研究所年報、**15**、167-170.
- 下田美里、熊谷貴美代、飯島明宏、小澤邦壽 (2009) : 大気中窒素化合物の乾性沈着量の地域特性評価、*全国環境研会誌*、**34**、23-28.
- 塩谷仁 (2008) : バイオエタノール燃料とマテリアル・プロセス—抽出・加工から自動車搭載まで—バイオエタノールの導入動向と自動車燃料としての特性、*月刊 Material Stage*、**8 (7)**、43-46.
- 塩津弥桂、吉澤晋、池田耕一、野崎淳夫 (1998) : 生活時間調査による屋内滞在時間量と活動量、*日本建築学会計画系論文集*、**511**、45-52.
- 白根義治、中隈勝、佐藤丹、Seeley, I., Tiler, A. (1995) : オンラインサンプリング/GC-MS 法による有害大気汚染物質の連続モニタリング、*環境化学*、**5**、498-499.
- Sirju, A. and Shepson, P. B. (1995): Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 384-392.
- 早福正孝、辰市祐久、古明地哲人、上野広行、岩崎好陽、鎌滝裕輝 (2001) : 三宅島雄山

- の噴火による火山ガス汚染、東京都環境科学研究所年報、44-50.
- Solberg, S., Dye, C., Walker, S., Simpson, D. (2001): Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites, *Atmos. Environ.*, **35**, 195-207.
- Squire, R. A. and Cameron, L. L. (1984): An analysis of potential carcinogenic risk from formaldehyde, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **4**, 107-129.
- Staehelin, J., Keller, C., Stahe, W., Schläpfer, K., Wunderli, S. (1998): Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part III: results of organic compounds, SO<sub>2</sub> and speciation of organic exhaust emission, *Atmos. Environ.* **32**, 999-1009.
- Stumm, W., Sigg, L., Schnoor, J. L. (1987): Aquatic chemistry of acid deposition, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 8-13.
- Sumner, A. L. and Shepson, P. B. (1999): Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, **398**, 230-233.
- 田子博 (2001): 一般環境大気中のフロンおよび低沸点有機塩素化合物の濃度、群馬県衛生環境研究所年報、**33**、199-201.
- 田子博、安村説夫、大谷仁己、大月邦夫、田向順光、赤杉政則 (2001): 自動霧水捕集装置の製作とその性能評価、全国環境研会誌、**26**、30-38.
- 平良淳誠 (2001): 沖縄県辺戸岬での大気中揮発性有機化合物のバックグラウンド濃度の測定、沖縄県衛生環境研究所年報、**35**、69-73.
- 高橋克行、箕浦宏明、國見均、坂本和彦 (2008): 東京都心の微小粒子と成分濃度の長期(1994-2004)変動、大気環境学会誌、**43**、315-322.
- 玉置元則、小山功、関口恭一、村野健太郎 (1989): 酸性雨研究の現状と今後の課題、大気汚染学会誌、**24**、445-453.
- 玉置元則、小山功 (1991): 地上から見た日本の酸性雨、大気汚染学会誌、**26**、1-22.
- Thompson, A. M. (1980): Wet and dry removal of tropospheric formaldehyde at a coastal site, *Tellus* **32**, 376-383.
- 友寄喜貴、嘉手納恒、与儀和夫 (2007): 沖縄県における大気中ベンゼンに関する濃度変動要因と集団リスクの推定、大気環境学会誌、**42**、56-62.
- 辻明、落合伸夫、瀧川義澄、代島茂樹 (1998): 低濃度 VOHAPs 分析における定量精度確保に関する考察—その1、第7回環境化学討論会講演要旨集、pp. 220-221.
- 内山巖雄 (1994): 大気中のベンゼンのリスクアセスメント、かんきょう、**19**、14-17.
- Uchiyama, S. and Hasegawa, S. (2000): Investigation of a Long-Term Sampling Period for Monitoring Volatile Organic Compounds in Ambient Air, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4656-4661.
- 植山洋一、山口慎一 (2001): 福井県における揮発性有機化合物のバックグラウンド濃度について、福井県環境科学センター年報、**31**、96-100.
- Ulrich, B. (1990): Waldsterben: forest decline in West Germany, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 436-441.
- 浦野紘平、奥山勝男、宮本健一、藤江幸一 (1992): 大気中有機汚染物質の長期間モニタリングのための改良型捕集方法、大気汚染学会誌、**27**、258-265.
- Vong, R. J., Sigmon, J. T., Mueller, S. F. (1991): Cloud water deposition to Appalachian forests, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1014-1021.
- 和田佳久、斉藤勝美 (1996): 秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物 (9 化合物)

- のモニタリング濃度レベルとその評価、秋田県環境技術センター年報、**26**、49-54.
- Wakamatsu, S., Uno, I., Ohara T. (1996): Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas. *Atmos. Environ.*, **30**, 715-721.
- Watanabe K., Ishizaka Y., Takenaka C. (1999): Chemical composition of Fog Water near the summit of Mt. Norikura in Japan, *J. Meteor. Soc. Japan*, **77**, 997-1006.
- Wedepohl, K. H. (1995): The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- Weston, A., Plummer, SM., Grafstrom, R.C., Trump, B.F., Harris, C. C. (1986): Genotoxicity of chemical and physical agents in cultured human tissues and cells, *Food Chem. Toxicol.* **24**, 675-679.
- Williams, I. D., Revitt, D. M., Hamilton, R. S. (1996): A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites, *Sci. Total Environ.*, **189/190**, 475-483.
- Winebrake, J. J., Wang, M. Q., He, D. (2001): Toxic emissions from mobile sources: A total fuel-cycle analysis for conventional and alternative fuel vehicles, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **51**, 1073-1086.
- Wright, R. F. (1988): Acidification of lakes in the eastern United States and southern Norway: a comparison, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 178-182.
- Wrzesinsky, Th., Klemm, O., Ostertag-Henning, Ch., Ilgen, G. (1998): Organo-metallic compounds in Central European fog, Proceedings of 1st International Conference on Fog and Fog Collection, Vancouver, Canada, pp. 61-64.
- 山神真紀子、大場和生、大野隆史、北瀬勝、酒井哲男、渡辺征夫 (2003) : 二酸化硫黄の大気中年平均濃度と推定排出量との関係から見かけの空間希釈容量の試算、大気環境学会誌、**38**、13-25.
- 山川和彦、山神真紀子 (2001) : 三宅島噴火に伴う東海・近畿・北陸地域の硫黄酸化物高濃度事例、全国環境研会誌、**26**、243-248.
- 横田久司 (2001) : 三宅島噴火と広域大気汚染 関東および広域地域における三宅島噴火によるSO<sub>2</sub>高濃度汚染とその影響、資源環境対策、**37**、503-506.
- 米屋由理、井上俊明、豊田恵子 (2001) : 川崎市における三宅島火山ガスによる降水への影響、川崎市公害研究所年報、**28**、47-51.
- 吉田克己 (1989) : 大気汚染影響研究、30年の回顧と展望、大気汚染学会誌、**24**、388-392.
- 吉門洋、東野晴行、高井淳、米澤義堯 (2006) : 有害大気汚染物質高排出地域のモデル解析、大気環境学会誌、**41**、164-174.
- 全国環境研協議会 (2007) : 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成17年度)、全国環境研会誌、**32**、78-126.
- 全国環境研協議会 (2008) : 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成18年度)、全国環境研会誌、**33**、126-196.

## 公表論文(本論文を構成する査読論文)

- 1) 田子博、今井克江、大谷仁己、嶋田好孝：赤城山の霧水に及ぼす三宅島噴火の影響、*大気環境学会誌*、**38**、339-346、2003。（第6章）
- 2) TAGO Hiroshi, KIMURA Hirokazu, KOZAWA Kunihisa, FUJIE Koichi: Formaldehyde concentrations in ambient air in urban and rural areas in Gunma Prefecture, Japan, *Water Air Soil Pollut.*, **163**, 269-280, 2005。（第5章）
- 3) TAGO Hiroshi, KIMURA Hirokazu, KOZAWA Kunihisa, FUJIE Koichi: Long-term observation of fogwater composition at two mountainous sites in Gunma Prefecture, Japan, *Water Air Soil Pollut.*, **175**, 375-391, 2006。（第6章）
- 4) 田子博、星純也、古舘肇、小野由紀子、落合伸夫：キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の1週間平均化採取法の検討、*環境化学*、**16**、99-105、2006。（第2章）
- 5) 田子博：有害大気汚染物質モニタリングにおける試料採取期間と年平均値の関係、*大気環境学会誌*、**44**、196-201、2009。（第2章）

## その他の参考論文

- 1) 渡辺征夫、竹澤一郎、田子博：気相式電気伝導度検出器を用いる揮発性有機塩素炭化水素の定量、*分析化学*、**47 (9)**、63-68、1998。
- 2) 田子博、安村説夫、大谷仁己、大月邦夫、田向順光、赤杉政則：自動霧水捕集装置の製作とその性能評価、*全国環境研会誌*、**26**、30-38、2001。
- 3) IIJIMA Akihiro, SATO Keiichi, YANO Kiyoko, TAGO Hiroshi, KATO Masahiko, KIMURA Hirokazu, FURUTA Naoki: Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter, *Atmos. Environ.*, **41**, 4908-4919, 2007。
- 4) IIJIMA Akihiro, TAGO Hiroshi, KUMAGAI Kimiyo, KATO Masahiko, KOZAWA Kunihisa, SATO Keiichi, FURUTA Naoki: Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multi element analysis and source receptor models, *J. Environ. Monit.*, **10**, 1025-1032, 2008。
- 5) KUMAGAI Kimiyo, IIJIMA Akihiro, TAGO Hiroshi, TOMIOKA Atsushi, KOZAWA Kunihisa,

SAKAMOTO Kazuhiko: Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan, *Atmos. Environ*, **43**, 3345-3351, 2009.

- 6) 熊谷貴美代、田子博、飯島明宏、小澤邦壽、坂本和彦：群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性、大気環境学会誌、印刷中。

## 謝辞

本論文は、筆者が群馬県衛生環境研究所において、13年間大気汚染の調査研究を行った成果の一部をとりまとめたものです。学位取得に関して、今回主査を務めていただいた藤江幸一教授（横浜国立大学）に「まずは査読付き論文を5本用意しなさい。」と言われてから、数年が経過してしまいました。やっとのことで論文を揃えましたが、通常の博士論文と比較して、本論文は取り扱う範囲が極めて広く、「群馬県における大気汚染」という一点のみが共通しているに過ぎません。したがって、一つの博士論文にまとめるのに、困難を極めました。そうしたことから、藤江先生には大変なご苦勞をおかけしたと思います。先生の適切な指導および貴重な助言がなければ、論文としての完成は不可能だったでしょう。また、藤江先生には東京工業大学、同大学院修士課程在籍時代から卒業論文ならびに修士論文で、お世話になりっぱなしでした。大変ありがとうございました。

副査の亀屋隆志准教授（横浜国立大学）におきましては、貴重な助言に加え、終始励ましを頂きましたことを深く感謝いたします。同大学、益永茂樹教授、中井里史教授、小林剛准教授には副査として貴重なご意見を頂き、論文の質が大いに上がりました。ここに感謝いたします。

また、小澤邦壽所長（群馬県衛生環境研究所）には本論文にとりかかるにあたり、背中を押していただきました。1年半前に所長室に呼ばれ、「お前はいつ学位を取得するんだ？」と言われたことは、忘れることがないでしょう。小澤所長の叱咤激励により、本論文作成が本稼働したことは間違い有りません。また、単に叱咤激励だけでなく、学位取得にあたっては最大限の援助および便宜を図っていただきました。約束の2年より半年ではありますが、早く論文が完成したのは、そのおかげだと思っております。本当にありがとうございました。同時に同研究所、木村博一博士（現、国立感染症研究所）には、研究論文執筆のノウハウを指導していただくとともに、学位取得の意義、重要性を懇切丁寧に教えていただきました。ここに深謝いたします。

飯島明宏博士、熊谷貴美代氏（群馬県衛生環境研究所）の両名には研究全般、特に粒子状物質の測定および解析に多大なる助力ならびに助言をいただきました。両名との議論を通して研究が大きく進展したのは間違い有りません。ありがとうございました。国立公衆衛生院（現、国立保健医療科学院）での研修では渡辺征夫先生に大変お世話になりました。先生には研修中だけでなく、大気汚染に関する最新情報、さらには国際学会での発表の機会までも与えて頂き、研究の幅が広がりました。ありがとうございました。

古野朗子氏（日本原子力研究所、現、日本原子力研究開発機構）は三宅島火山ガスのシミュレートを行う際、膨大な計算を快く引き受けてくださいました。早狩進氏（青森県環境保健センター、現、NPO 法人グリーンシティ常務理事）にはデータ解析の基本となるソフトウェアを無償で提供していただきました。ここに深く感謝いたします。新しい自動霧水装置の作成にあたっては、皆巳幸也准教授（石川県立大学）ならびに大原真由美氏（広島県保健環境センター）に貴重な資料、助言を頂きました。ここに感謝いたします。

地方環境研究所勤務ということで、学会での活動は限られておりましたが、大気環境学会では多くの人たちとお会いすることができ、いろいろなヒントをいただきました。中で

も、藍川昌秀博士（兵庫県健康環境科学研究所センター）には関連する貴重な著書を多数寄贈いただいただけでなく、同じ地方環境研究所の研究者として大いに刺激されました。ここに感謝の意を表します。また、落合伸夫博士（横川アナリティカルシステムズ株式会社、現、グステル株式会社）、星純也博士（東京都環境科学研究所、現、東京都環境局）、古館肇氏（西川計測株式会社）、太田良和弘氏（静岡県環境衛生科学研究所）には VOCs 分析にあたり、有益な助言、協力をいただきましたことに感謝いたします。リスク評価にあたっては、助言や資料を井上和也博士（産業技術総合研究所）からいただきましたことに、感謝いたします。大河内博先生（東京都科学技術大学、現、早稲田大学教授）には酸性霧に関して、片谷教孝先生（山梨大学、現、桜美林大学教授）には統計解析手法について、ご指導いただきました。ありがとうございました。

本論文で使用したデータの多くは、群馬県環境保全課の事業として行ったものです。その収集には 10 年以上の歳月がかかっており、その間、多くの人たちの協力を支えられていたのは言を俟ちません。同課の関係者ならびにデータ収集におきまして、苦勞をともにした群馬県衛生環境研究所の上司、同僚の方々に深く感謝します。内山征洋博士（元、群馬県教育長）には、大気汚染研究を始めるきっかけを作っていただきました。嶋田好孝氏（元、群馬県衛生環境研究所）は、当時、大気汚染研究に関して全くの素人であった筆者にその基礎をみっちり仕込んで下さいました。目崎岳郎氏（現、群馬県環境保全課長）には様々な面からご支援いただきました。改めて御礼申し上げます。

最後に、論文作成中の長きにわたり、健康管理などの面で妻、里美の尽力は決して無視できなかつたように思います。学位取得を応援してくれた両親、息子とともに心から感謝いたします。ただ、私の論文作成への取り組みがあまりにも遅く、一番応援してくれた母に本論文を見せることができなかつたのが唯一の心残りです。

ここにお名前を載せられなかつた方々も含めて、これまでお世話になった全ての方々に改めて感謝いたします。ありがとうございました。