

murata

Quarterly No. 95

'15 夏号

発行日 平成27年8月26日
ムラタ計測器サービス株式会社
横浜市戸塚区秋葉町15番
〒245-0052 Ⅱ 045(812)1811

大気汚染物質について

顧問 平野耕一郎（元横浜市環境科学研究所）

1. はじめに

環境保全とは、人の生活活動にとってより良好な周囲環境の状態を維持することである。水や大気等をよりよく維持・保全することは、人が健康で快適に生活する上で大変重要であることはいまでもないが、過度な重要視は環境全体のバランスを崩すことにもなり、バランスを保つという視点に立って取り組むことが重要である。

大気環境は、水環境などと比べて視覚的に把握し難いのが一般的である。大気環境中には多種類の汚染物質があり、性状も多様で、濃度も様々であることから、大気環境分野において正確に測定することは大変なことである。また、環境分野の測定においては、全く同じ環境が現れることがないことから、再現できる実験室の測定と違って失敗が許されないということを常に心がけておくことが必要である。

2. 大気汚染物質測定の歴史的背景

諸外国においては、大気汚染問題として、工場排煙からの亜硫酸ガス、硫酸、フッ素化合物、一酸化炭素、粒子状物質などによる1930年のベルギーのミューズ事件、製鉄所や亜鉛精錬所などの工場排煙からの亜硫酸ガス、硫酸、粒子状物質、金属化合物、硫酸アンモニウム塩などによるものと考えられた1948年の米国のドノラ事件、家庭用暖房などの石炭燃焼からの亜硫酸ガス、粒子状物質などによる1952年の英国のロンドンにおけるスモッグエピソードなどの健康被害が起こっていた。この3事件は社会問題化し、被害実態を解明するための大気汚染物質測定が必要とされ、当該国において種々の測定法が研究開発されてきた。わが国でも、1955年頃には四日市市などの石油化学工

業コンビナートの周辺地域で大気汚染、特に亜硫酸ガスにより気管支炎などの慢性呼吸器疾患が発生することが既にわかっていた。諸外国も日本も大気汚染対策に長年追われてきたが、その間、日本の各都市では総合的な大気汚染測定網を整備し、各種の大気汚染物質について測定がなされてきた。

1960年代、日本の経済は高度成長の頂点を迎え、第一次、第二次全国総合開発計画が策定される中で、地方自治体は全国各地で海岸線を埋め立て、工場の誘致に奔走していた。一方で四日市市や京浜・京葉地帯などでは、大気汚染が深刻化し、公害被害患者が多発していた。そのため、公害対策として1967年（昭和42年）に公害対策基本法が制定され、翌年の1968年（昭和43年）に制定された大気汚染防止法により、常時監視及び緊急時の措置が義務付けられた。1969年（昭和44年）には硫酸化物（ SO_x ）に係る環境基準が制定され、自動測定機による大気汚染物質の常時監視が開始された。現在では、二酸化窒素（ NO_2 ）、浮遊粒子状物質（SPM）、光化学オキシダント（ O_3 ）、微小粒子状物質（ $PM_{2.5}$ ）等が国内の常時監視局で測定されている。

オキシダント（ O_3 ）については、1950年代に米国のロスアンゼルスにおいて、光化学スモッグ状況下での人への健康被害が見られていたが、1960年の夏、東京都杉並区の立正高校において光化学スモッグによる被害が日本でも始めて確認された。この事件から、光化学スモッグの発生メカニズムなどに関する調査研究及び一次汚染物質である窒素酸化物（ NO_x ）、炭化水素（HC）及びオゾン（ O_3 ）などの二次生成物質に対する測定方法に関する研究が盛んに行われるようになった。近年、光化学

オキシダント (O_x) と共に浮遊粒子状物質 (SPM) が関東地方で増加の傾向にあり、1960年代の濃度レベルが観測されるようになった。その実態解明と対策が国を中心に進められ、二次生成粒子の原因物質である揮発性有機化合物 (VOC) の排出源における測定法などについて検討が行われている。

大気中の粒子状物質 (PM) (エアロゾルとほぼ同意語) に関する研究は戦時産業と係わりをもって始められたものであるが、第2次世界大戦後は環境管理を手助けするものとして研究が進み、特に1950年代は労働衛生上や産業衛生上の立場から、1960年代は大気汚染や室内環境管理の立場から、1980年代に入ってから IC 産業の分野での生産管理の立場から多くの研究がなされてきた。近年、黄砂に起因する浮遊粒子状物質 (SPM) や微小粒子状物質 ($PM_{2.5}$) の高濃度汚染が西日本の各地で観測され、気象条件によっては中国大陸から日本全土に移流し、工業化に伴う発生源からの一次汚染物質である硫酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) など、さらには光化学オキシダント (O_x) などの二次汚染物質が中国、韓国も含めた北東アジアでの大気汚染として顕在化し、広域大気汚染物質に対する国際的な観測体制の必要性が望まれている。

3. 大気汚染物質と測定方法

大気汚染物質は降下ばいじん、浮遊粒子状物質 (液体及び固体) 及びガス状物質に大別される。その分析法は降下ばいじんを除けば機器分析法と化学分析法の二つに大別されるが、最近では種々の大気汚染物質測定に自動測定機が使用されている。

3.1 降下ばいじんの測定

降下ばいじんは1900年代に石炭燃焼によって生じる大気汚染状況を調べるためにデポジットゲージによる測定が英国で始められ、その後、米国においてダストジャーによる測定が始められた。デポジットゲージ及びダストジャーは重力によって落下してくるばいじんを雨水と一緒に採取するものであり、採取試料中の不溶解性成分量 (総量、タール分、灰分、炭素分) と溶解性成分量 (貯水量、総量、pH、灰分、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、金属類) などが測られる。1960年代の日本においては二つの測定方法が導入され、使用されてきた。しかし、酸性雨自動採取装置の普及に伴い少なくなっていたが、近年、高速道路周辺地域において降下ばい

じん測定が行われるようになってきている。

3.2 浮遊粒子状物質の測定法

大気中の粒子状物質はガス状物質と異なり、化学的性質以外に粒子の大きさや形が様々であり、その測定法には調査目的に応じた色々なものが開発され使用されてきた。代表的なPMの捕集法としては、ハイボリュウムエアサンプラ、ローボリュウムエアサンプラ、カスケードインパクト、アンダーセンサンプラなどによる方法がある。連続測定法としては、光透過式及び光反射式テープエアサンプラ法、光散乱法、 β 線吸収法、圧電天秤法、フィルター振動法 (TEOM) などがある。

米国のPMの環境基準は1971年にハイボリュウムエアサンプラでのTSP濃度について定められた。1987年には $10\mu m$ 以下 (カットオフ特性50%) の粒子、いわゆる PM_{10} について定められ、1997年には PM_{10} に加え $PM_{2.5}$ の環境基準が新たに追加された。 PM_{10} 及び $PM_{2.5}$ は $10\mu m$ 以下及び $2.5\mu m$ 以下のカットオフ特性50%をもつ分粒装置の付いたローボリュウムエアサンプラ (いわゆるFRM) で測定されたPM濃度である。

日本でのPMの環境基準は1972年に定められ、 $10\mu m$ 以下 (カットオフ特性100%) の粒子、いわゆるSPMについて定められ、ローボリュウムエアサンプラで測定されたSPM濃度について決めたものである。1997年に米国においてPMの環境基準が改定されたことから、日本においても $2.5\mu m$ 以下の微小粒子に関する測定法の研究が国を中心に行われ、2009年に $PM_{2.5}$ の環境基準が定められた。

3.3 ガス状物質の測定法

ガス状の大気汚染物質は無機ガスと有機ガスに大別できる。無機ガスとして SO_x 、 NO_x 、 O_x 、CO、 H_2S 、HF、HC1、 NH_3 などの大気汚染物質が、有機ガスとしてパラフィン系、オレフィン系、芳香族系の炭化水素や含酸素炭化水素のアルデヒド、ケトン、アルコールなどの揮発性有機化合物 (VOC) がある。

(1) 無機ガスの測定法

硫酸化物 (SO_x) の主な発生源は化石燃料の燃焼からで、ボイラー、溶鋳炉、焼却炉などがある。環境大気中の SO_x の測定方法としては導電率法、ロザニン法が代表的な方法である。また、 SO_2 ガスの絶対濃度を知ることはできないが、過酸化鉛法 (PbO_2 法) が英国で考案され、日本の各都市においても発生源の周辺における SO_2 ガスの拡散状況を調

べるために広く用いられていた。手分析法であるロザニン法は米国の標準測定法に採用されているが、当該法の中で水銀化合物が使われていることから、日本では環境測定の場合においては殆ど使用されなくなった。導電率法は手分析、連続測定に使用され、特に1950年代ごろから自動連続測定機として日本の大気汚染常時監視局において広く使用されてきたが、大気汚染防止法施行規則が改正された1996年以降、紫外線蛍光光度法自動測定機による測定法に置きかわりつつある。

石油燃焼や自動車排ガスなどから排出された窒素酸化物(NO_x)と炭化水素(HC)は大気中で混ざり合っても直ぐには反応しないが、これらに日中の強い紫外線が作用すると光化学反応を起こし、強い酸化力をもったオキシダント(O_x)が二次的に生成する。 O_x は中性よう化カリウム溶液からよう素(I_2)を遊離する酸化性物質の総称であり、 O_3 、過酸化水素、過酸、PAN並びにその同族化合物、 NO_2 などが O_x の中に含まれる。 O_x の化学分析法としてはよう化カリウム法が代表的な方法であり、手分析、連続測定に広く使用されてきたが、 O_x の主成分はオゾンであることから、 SO_x や NO_x と同様に1996年以降、日本でも欧米諸国で広く使われている紫外線吸収法自動測定機による測定法に置きかわってきた。

一酸化炭素(CO)は酸素が欠乏した状態で燃料が燃焼するときに発生し、代表的な発生源は自動車排ガスである。環境大気中のCOの測定方法としては水素炎イオン化検出器-ガスクロマトグラフ法(FID-GC法)、非分散形赤外線分析法(NDIR法)、定電位電解法などが代表的な方法である。

(2) 有機ガスの測定法

光化学スモックは都市の環境問題として大変重要であり、その要因物質である炭化水素(HC)は光化学スモックに関する研究課題として多く取り組まれてきたが、有害性の強い汚染物質としては従来あまり測定されていなかった。HCの種類は非常に多く、環境大気中には低沸点から高沸点までの石油系の成分が多く認められる。HCの化学的性質、すなわちその反応性によって光化学スモック生成に関与する度合が様々であることから、その点について数多くの測定研究が進められてきた。HCの全量を測定する方法はいろいろあるが、感度や簡便性の点で従来からFIDやNDIRによる分析装置がよく使われ、前処理にスクラバーを用いパラフィン、オレ

フィン、芳香族などを除去し目的成分を分離定量する方法などが開発されてきた。

環境大気中のHCあるいは揮発性有機化合物(VOC)は現在ではBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)に代表されるように有害性がある汚染物質として測定されている。US-EPAでは、有機ガスであるVOCに対する測定法が決められている。VOCは揮発性物質、半揮発性物質、粒子状物質に分類され、表1に示したTO-1からTO-17まで17種類の測定法が現在ある。日本ではVOCの測定法としてTO-14及びTO-15に倣った測定方法が採用され、試料採取にキャニスターが用いられ、試料濃縮後GC-MSなどによってVOCが分析される方法が広く普及している。

表1 メソッドTOの概要

TO号	測定法の概要	対象物質
TO-1	TENAX 捕集、GC-MS 分析	VOC
TO-2	カーボンモレキュラシブ捕集、GC-MS 分析	VOC
TO-3	低温濃縮捕集、GC-FID、GC-ECD 分析	VOC
TO-4	ポリウレタン捕集、GC-ECD 分析	有機溶剤、農薬、PCB
TO-5	インピンジャ捕集、HPLC-UV 分析	アルデヒド、ケトン
TO-6	インピンジャ捕集、HPLC 分析	ホスゲン
TO-7	吸着カートリッジ捕集、GC-MS 分析	ニトロ化合物
TO-8	インピンジャ捕集、HPLC 分析	フェノール類
TO-9	ろ紙ポルタカ捕集、高分辨能GC-高分辨能MS 分析	PCDDs
TO-10	ポリウレタンカートリッジ捕集、GC-ECD 分析	農薬
TO-11	DNPH カートリッジ捕集、HPLC 分析	ホルムアルデヒド
TO-12	直接採取キャニスター捕集、低温濃縮PFID 分析	非タン有機化合物
TO-13	ポリウレタン捕集、GC-MS、HPLC 分析	多環芳香族炭化水素
TO-14	キャニスター捕集、GC 分析	VOC
TO-15	キャニスター捕集、GC-MS 分析	VOC
TO-16	長光路オープンパス FTIR 分析	VOC
TO-17	吸着管捕集、GC 分析	VOC

参考文献

- 1) US-EPA : Air Quality Criteria for Particulate Matter, Volume I of III~III of III (1996).
- 2) US-EPA : Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (IO-##) (1997).
- 3) US-EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (TO-01~TO-14) (1988).
- 4) US-EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (TO-15A, TO-15, TO17) (1997).
- 5) US-EPA : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (TO-16) (1999)

【化学物質事故時の取扱いについて(塩酸編)】

今年6月、京都市で大規模な化学物質流出事故が発生しました。塩酸を積んでいたタンクローリーにトラックが追突し、6500リットルもの塩酸が流出したというものです。ニュースでは、周辺に大量の白煙とともに刺激臭が広がり、近くの住民が煙を吸ったことにより病院に搬送されたとのこと。また、学校登校の自粛や消防隊による放

水、土嚢積みなどが行われたそうです。

当社では、そこまで大量の化学物質を保管・使用していませんが、同様の事故の可能性は十分にありますので、社内の管理マニュアルや手順書などにより対応方法を定めています。

そこで、今回は塩酸の危険性や事故時の対応方法などを表に取りまとまとめてみたいと思います。

<塩酸 危険有害性の要約>

急性毒性(経口)	区分3-(H301)-(H331)-(H332)	H301-飲み込むと有毒
急性毒性-吸入(粉じん/ミスト)	区分4-(H332)	H331-吸入すると有毒
皮膚腐食性/刺激性	区分1-(H314)	H314-重篤な皮膚やけど・眼の損傷を起こす
眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性	区分1-(H318)	-
呼吸器感作性	区分1-(H334)	H334-吸入するとアレルギー、ぜん(喘)息又は呼吸困難を起こすおそれ
特定標的臓器毒性(単回暴露)呼吸器系	区分1-(H370)	H370-臓器の障害を起こす
特定標的臓器毒性(反復暴露)呼吸器系, 歯	区分1-(H372)	H372-長期にわたる、または反復ばく露による臓器の障害
水生環境有害性(急性)	区分1-(H400)	H400-水生生物に非常に強い毒性

区分はGHS分類による危険有害性の区分です

出典：和光純薬工業株式会社SDS

<塩酸 事故時の対応>

吸入した場合	直ちに、被災者を新鮮な空気のある場所に移す。気分が悪い時は、医師の治療を受ける。
皮膚に付着した場合	直ちに、汚染された衣類、靴などを脱ぐ。皮膚を速やかに多量の水と石鹼で洗う。医師の診断、治療を受ける。皮膚刺激、発疹が生じた時、気分が悪い時は医師の手当てを受ける。汚染された作業衣は作業場から出さないこと。汚染された衣類を再使用する前に洗濯する。
目に入った場合	直ちに、水で15分以上注意深く洗う。その際、顔を横に向けてからゆっくり水を流す。水道の場合、弱い流れの水で洗う。勢いの強い水で洗浄すると、かえって目に障害を起こすことがあるので注意する。まぶたを親指と人さし指で上げ眼を全方向に動かし、眼球、まぶたの隅々まで水がよく行き渡るように洗浄する。次に、コンタクトレンズを着用していて固着していなければ除去し、洗浄を続ける。眼の刺激が持続する場合は、医師の診断、治療を受ける。
飲み込んだ場合	直ちに医師に連絡する。口をすすぎ、うがいをする。無理に吐かせてはいけない。吐かせると再びのどや食道を通り二重に刺激・損傷を受けることになる。直に水で薄めた牛乳や卵を飲ませて毒性を希釈する。牛乳、卵がない時は、コップ数杯の水を飲ませ、体内で毒性を薄める。嘔吐が自然に生じた時は、気管への吸入が起きないように身体を傾斜させる。嘔吐後、再び水を飲ませる。意識がない時は、何も与えない。医師の診断、治療を受ける。
漏出時	処理が終わるまで十分に換気を行う。作業の際には適切な保護具を着用し、飛沫等が皮膚に付着したり、ガスを吸入しないようにする。風上から作業して、風下の人を待避させる。漏出した製品が河川等に排出され、環境への影響を起こさないように注意する。汚染された排水が適切に処理されずに環境へ排出しないように注意する。乾いた砂や土もしくはほかの非可燃物で覆いもしくは吸着させ、容器に移すこと。こぼした場所は、消石灰、ソーダ灰等で中和処理する。

《新入社員配属》

今年4月に入社した新入社員が5月から各部に配属されています。よろしくお願ひいたします。

鷹野まい(環境部)

櫻庭 佑佳(分析部)



新島 宏平(環境部)

吉谷 賢人(保全部)



【編集後記】

実に4年ぶりのクォーターとなりました。当社HPのリニューアルに併せての発刊です。細く長く、ということで、紙面も軽く新たな気持ちで取り組みたいと思っています。また、リニューアルしたHPも是非一度ご覧ください。 <http://www.murata-s.co.jp/> 特集は、当社の基本に立ち返り、「大気汚染について」と題し、今後複数回に分けて顧問の平野先生に執筆いただくことにいたしました。今回は歴史的経緯と測定方法についてとなっています。