

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23590740

研究課題名(和文)大気中有害化学物質に対する曝露評価モデルの開発

研究課題名(英文)Development of numerical models for assessment of human exposure to toxic chemicals in the atmosphere

研究代表者

新添 多聞(Niisoe, Tamon)

京都大学・防災研究所・研究員

研究者番号：30531735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：大気中短鎖塩素化パラフィン(SCCPs)の大気輸送モデルを用いた拡散シミュレーションを行い、測定データとの比較により大気への放出量の推定を行った。まず日本、韓国、中国からの排出量を経済統計等から見積もった。大気輸送モデルにこの第一推定値を入力して得られた大気中濃度の計算値と、日本、韓国、中国における測定値の組に対してグリーン関数を用いた統計的手法により排出量の最適化を行った。その結果、日本にも明確な排出源が存在することを示唆する結果となった。ただし、日本、韓国、中国からの排出量の最適値は、第一推定値のそれぞれ2221倍、8.5倍、38倍であり、放出源についてのさらなる検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：The emissions of atmospheric short chain chlorinated paraffins (SCCPs) were estimated through dispersion simulations using an atmospheric transport model. The emissions from Japan, Korea, and China were preliminary assessed based on economical statistics. The modeled emissions were optimized applying a statistical method using the Green's function to parts of the calculated concentrations derived from the first guess and the observed ones. The results suggested that there are unknown sources of SCCPs in distinct magnitude in Japan. However, the estimated scale factors applied to the first guess are extremely high, 2221 for Japan, 8.5 for Korea, and 38 for China. It is further required to assess sources of SCCPs.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：社会医学

キーワード：短鎖塩素化パラフィン 大気輸送モデル 大気中濃度 排出量 最適化

1. 研究開始当初の背景

短鎖塩素化パラフィン (SCCPs) による汚染状況の実態を把握するためには、汚染源に関する知見が必要となるが、ほとんど明らかになっていないのが実情である。一般的に水域、土壌の汚染は、その汚染源の周辺に限定されるが、大気中の汚染物質は大気の流れにより拡散されるため、汚染源が影響を与える地域は広範囲に拡大する。従って、国内外を含む広域スケールにおける汚染源を包括的に推定するには、大気に着目することが有効である。

日本における SCCPs の大気への排出は主に金属加工油の使用によるものであったと考えられてきた。しかしながら、業界の自主規制により、現在日本で生産される金属加工油には SCCPs は含まれていないとされている。筆者らは 2010 年秋に京都市左京区の京都大学医学部構内において予備的に大気サンプリングを行い分析したところ、SCCPs の大気中濃度はおよそ 3 ng m^{-3} という値を記録した。これは日本において、環境への SCCPs の明確な排出源が現在でも存在することを示唆する値である。現在も国内に排出源が残っているか、あるいは国外から流入していることが可能性として考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、経済統計などを基に推定した、日本、韓国、中国における SCCPs の大気への排出の強度と分布を大気輸送モデルに投入して大気中濃度を計算した。さらに、日本 (関西地方) 4 地点、韓国 1 地点、中国 4 地点において実施した大気試料サンプリングにより得られた大気中濃度の実測値とシミュレーションによる計算値を比較し、統計的手法を用いて SCCPs の排出量を最適化した。

3. 研究の方法

(1) 大気中 SCCPs のシミュレーション

日本における大気への SCCPs 排出量については、金属加工工程からの排出量としては、塩素化パラフィン (CPs) の国内生産量や金属加工油剤における SCCPs の国内使用量の統計などから推定した。排出量の分布については、2010 年度の金属加工製品出荷高統計に基づいて推定した。難燃剤あるいは可塑剤としての SCCPs を含有する製品からの排出については、製品寿命をワイブル関数に従う確率分布として評価し、排出量の分布としては 2010 年度の原材料使用量統計を用いて推定した。韓国からの排出量は、2000 年当時の日本からの金属加工油由来の排出量に対して、金属加工油の販売高に比例すると仮定した。分布については、金属加工製品出荷高を用いた。SCCPs の大気への排出は金属加工工程における油剤使用による大気への排出が支配的であると考えられていることから、含有製品からの排出は無視できると仮定した。

中国は 60 万トンの CPs 年間生産量のすべてが SCCPs であると仮定し、排出係数を 4% とした。排出の国内分布については、行政区ごと

のプラスチック生産量および人口密度で重みづけして分配した。

大気輸送シミュレーションには気象場の予報と大気中物質濃度計算を同時に行う WRF/Chem を用いた。対象領域として日本、韓国、中国を含む東西 4500 km、南北 3600 km、解像度 90 km の domain1 と、関西地方における東西南北 450 km、解像度 9 km の domain2 の 2 つの領域を設定し、2-way nesting により結合した。これにより、domain1 の広域における排出量を反映させつつ domain2 で対象とする関西地方を高解像度で計算することが可能となる。SCCPs は大気中で気体として存在し、その発生は揮発によるものであると考えられるため、放出量には揮発の温度依存性を考慮した。対象期間は 2008 年 10 月から 2012 年 8 月である。

(2) 大気サンプリング

2011 年 1 月から 3 月にかけて、京都市左京区 (Sakyo)、京都市伏見区 (Fushimi)、兵庫県尼崎市 (Amagasaki)、大阪府柏原市 (Kashiwara) の 4 地点において、大気中の 24 時間サンプリングをそれぞれ一週間程度行った。このうち、京都市左京区ではその後一週間前後の連続観測を断続的に行った。

中国では 2012 年 1 月に瀋陽市 (Shenyang)、およびその約 45km 東方の撫順市 (Fushun) でそれぞれ 3 日ずつ、同年 7 月から 8 月にかけて上海市 (Shanghai) において 5 日間 24 時間サンプリングを行った。また、2008 年 10 月に中国北京市 (Beijing)、同年 12 月に韓国釜山市 (Busan) においても同様の 24 時間サンプリングを行っており、それによる大気中濃度の測定値も比較に用いた。

(3) 大気への放出量の最適化

(1) で述べた排出第一推定値の分布は正しいと仮定し、日本、韓国、中国それぞれに一つずつスケールファクターを与えて、排出の強度を調整できるようにした。そのうえで、大気輸送モデルに排出の第一推定値を入力して得られた大気中濃度の計算値と、これまで日本、韓国、中国において採取した大気試料の測定値の組に対してグリーン関数を用いた統計的手法により 3 つのスケールファクターの最適値を定め、排出量の最適化を行った。

4. 研究成果

モデルにより最適化された日本、韓国、中国からの大気への SCCPs 排出量は、それぞれ 115 t、68 t、33,312 t となった (図 1)。日中韓の中で中国からの排出が圧倒的に卓越しており、特に北京、天津、南京、上海といった沿岸部が高い。同じく重工業地帯である瀋陽は、これらの地域に比べれば排出量が小さいことがわかる。また、揮発の温度依存性を反映して季節変化が大きい。排出量の最も大きい上海では 1 月が $1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ mon}^{-1}$ であるのに対して、7 月では $111 \text{ mg m}^{-2} \text{ mon}^{-1}$ に増大している。

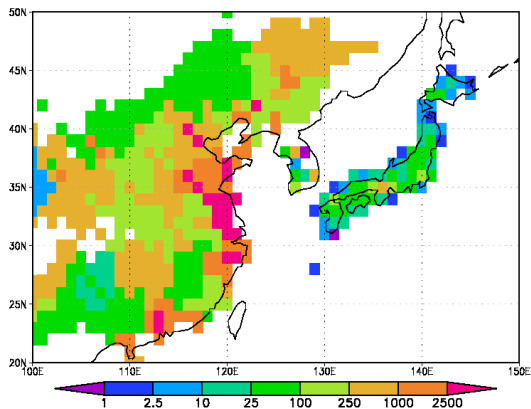


図1 モデルにより最適化した大気への SCCPs 排出量 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{mon}^{-1}$)

表1 2011年の関西における大気中 SCCPs の日平均濃度 (ng m^{-3}) の測定値とモデルによる計算値。瀋陽市と撫順市は大気モデルでは同一グリッドに相当する。

測定点	測定日	日平均濃度 (ng m^{-3})	計算値 (ng m^{-3})
京都市	2011/01/24	2.81	3.63
左京区 (Sakyo)	2011/01/25	4.05	1.57
	2011/01/26	1.80	1.16
	2011/01/27	1.64	1.32
	2011/01/28	1.90	3.41
	2011/01/29	2.58	1.09
	2011/01/30	4.89	1.09
	GM	2.60	1.67
京都市	2011/02/10	0.57	1.18
伏見区 (Fushimi)	2011/02/11	1.93	1.83
	2011/02/12	1.73	0.946
	2011/02/13	7.47	1.66

	2011/02/14	13.7	1.19
	2011/02/15	3.26	4.04
	2011/02/16	2.99	5.24
	GM	2.94	1.89
尼崎市 (Amagasaki)	2011/02/25	3.35	4.61
	2011/02/26	2.99	6.22
	2011/02/27	9.14	6.09
	2011/02/28	8.37	2.39
	2011/03/01	4.85	4.22
	2011/03/02	2.15	1.76
	2011/03/03	2.90	1.53
	GM	4.20	3.35
柏原市 (Kashiwara)	2011/03/11	2.51	4.81
	2011/03/12	9.83	8.92
	2011/03/13	2.79	12.5
	2011/03/14	1.91	1.78
	2011/03/15	0.963	2.15
	GM	2.63	4.60
釜山市 (Busan)	2008/12/14	3.78	1.98
	2008/12/15	7.25	5.91
	2008/12/16	6.11	4.06

		GM	5.51	3.62
北京市 (Beijing)	2008/10	242		436
	/18			
	2008/10	166		306
	/19			
	2008/10	348		413
	/19			
	2008/10	190		522
	/20			
		GM	227	412
瀋陽市 (Shenyang)	2012/01	15.7		14.1
	/04			
	2012/01	17.7		15.0
	/05			
	2012/01	19.2		13.1
	/06			
		GM	17.5	14.0
撫順市 (Fushun)	2012/01	16.8		39.8
	/08			
	2012/01	22.6		26.3
	/09			
	2012/01	7.18		10.8
	/10			
		GM	14.0	22.5
上海市 (Shanghai)	2012/06	4617		1783
	/29			
	2012/06	4650		4129
	/30			
	2012/07	2338		3669
	/01			
	2012/07	5470		3413
	/02			
	2012/07	5498		3430
	/03			
		GM	4323	3162

GM: 幾何平均値

2011年の関西4地点、2012年の中国3地点および2008年の釜山、北京における測定結果を表1に示す。1月から3月の関西4地点では気象条件が異なるために、日々変動により5 ng m⁻³を大きく超える日も見られるが、

概ね3 ng m⁻³前後で推移している。12月の釜山での濃度は関西より若干高く、幾何平均値が5.51 ng m⁻³となった。

10月の北京での濃度は関西、釜山での値よりおよそ2桁大きい。観測を行った4日間を通して100 ng m⁻³を上回っており、幾何平均値は227 ng m⁻³であった。7-8月の上海ではさらに1桁大きく、幾何平均値は4.3 μg m⁻³となった。これに対して1月の瀋陽および表2 Sakyōにおける大気中SCCPsの平均濃度 (ng m⁻³) の測定値と計算値。測定は期間中の1回の連続測定による。

期間	測定値	計算値
2011年5月9 - 16日	23.6	26.7
2011年6月6 - 13日	39.8	120
2011年7月21 - 27日	50.0	22.3
2011年7月27日 - 8月3日	23.3	83.5
2011年9月8 - 15日	51.5	26.4
2011年12月18 - 25日	6.34	2.90
2012年1月16 - 23日	9.86	2.16
2012年2月27日 - 3月5日	11.4	2.72
2012年4月16 - 23日	26.5	8.46
2012年5月10 - 11日	6.02	10.8
2012年7月9 - 16日	108	75.3
2012年7月16 - 17日	197	28.0
2012年7月18 - 20日	120	26.1
2012年7月24 - 26日	135	85.7

撫順での濃度は15 ng m⁻³前後であり、関西、釜山よりは大きい、北京、上海よりははるかに小さかった。

2011年から2012年にかけてSakyōで断続的に行った、7日間程度の連続測定の結果を表2に示す。冬季の測定値が2.81 - 11.4 ng m⁻³の範囲であるのに対して、夏季の測定値は23.3 - 197 ng m⁻³であり、特に2012年7月は100 ng m⁻³を超える値を記録している。モデルによる大気中SCCPs濃度の日平均値と測定値との比較を行った(図2)。大気中濃度の測定値は局地的な気象条件や測定場所の周囲の建物などの影響を受けている。そのため、モデルでは測定値の日々変動を完全に再現するまでには至らないが、それぞれの測定地点における大気中濃度と概ね一致している。

連続測定期間中の平均濃度を比較したところ、実測値と計算値で高い相関を得た(図3、 $r=0.89$ 、 $p<<0.05$)、23組のデータのうち、14組でfactor 2以下の誤差で再現できていた。Sakyōでは夏季に高く冬季に低く、差が一桁に及ぶ大きな季節変化の特徴が再現できていた。ただし、若干の過小評価の傾向が

見られ、4組のデータは誤差が factor 4 以下を超えていた。

2012年1月および7月における大気中 SCCPs 濃度の月平均分布を図4に示す。7月には25 ng m⁻³を超える領域が日本全体を覆うのに対して、1月は中国沿岸部に限定される。また、日本では1月に1 ng m⁻³を超えるのは関西や中京といった都市部に限られていることがわかる。

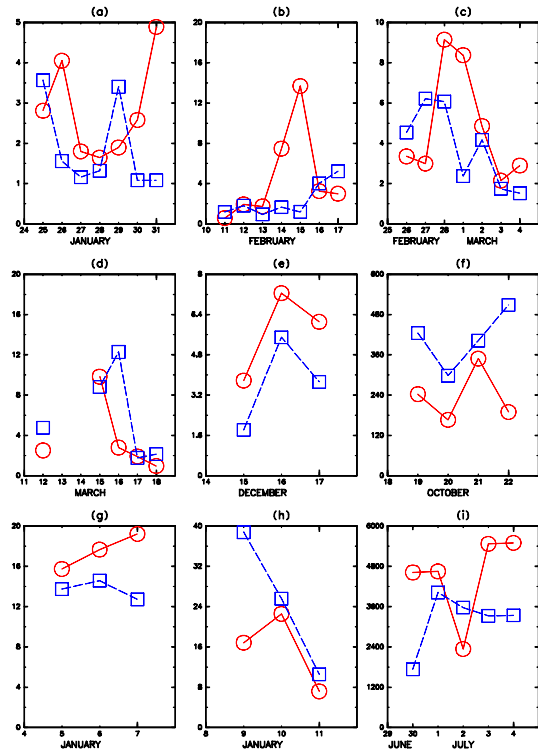


図2 大気中濃度 (ng m⁻³) の計算値 (青) と測定値 (赤) との比較。(a) Sakyo、(b) Fushimi、(c) Amagasaki、(d) Kashiwara、(e) Busan、(f) Beijing、(g) Shenyang、(h) Fushun、(i) Shanghai。

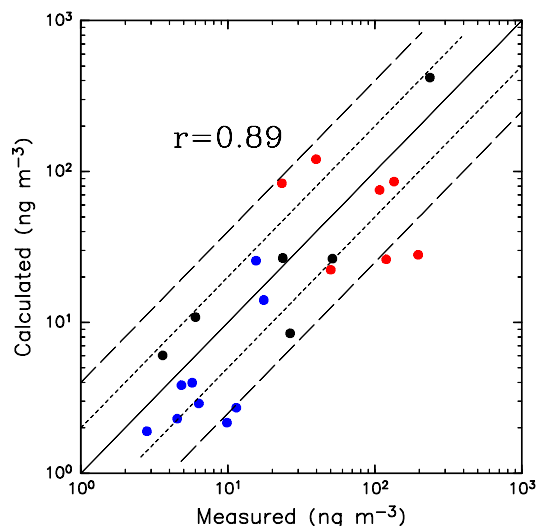


図3 地表付近の大気中 SCCPs 濃度 (ng m⁻³) の計算値と実測値との比較。連続測定の期間中の平均値を用いた。実線と破線はそれぞれ factor 2 および 4 の誤差を表す。赤は夏季、

青は冬季の測定であることを示す。r は相関係数 ($p \ll 0.05$)。

本研究で実施した大気中 SCCPs 濃度測定のうち、Shenyang、Fushun で得られた結果の持つ意味は重要である。この地域は日本に対して冬の季節風の風上に位置するが、1月の大気中濃度が20 ng m⁻³前後であり、Sakyo、Fushimi

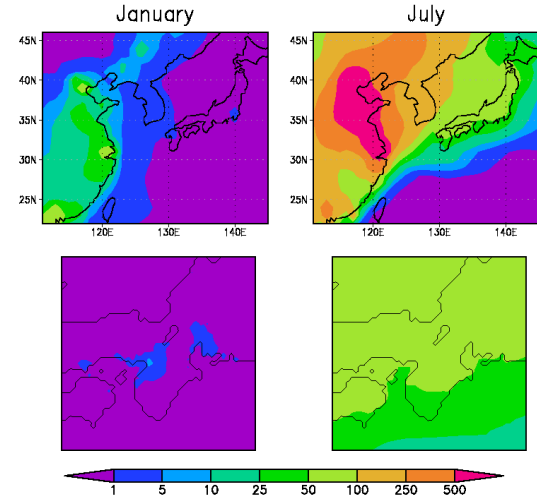


図4 2012年1月および7月における地表付近の大気中 SCCPs 濃度の月平均値 (ng m⁻³)。上段は領域1、下段は領域2による計算結果。

のたかだか数倍程度である(表1)ということは、冬季において中国から日本への SCCPs の越境輸送量が非常に小さいことを強く示唆している。

本研究ではさらに、2012年1月および7月において、地表付近の大気中 SCCPs 全体に対して中国を起源とする成分の占める割合をモデルにより計算した(図5)。これによると、1月においては日本全体で中国由来成分は50%以下であり、特に関東や関西といった都市部では10%にも満たない。また、大気中濃度が増大する7月においては、中国からの排出量が激増するために、日本における中国由来成分の割合が増大するが、それでもなお都市部においては国内において排出された成分が半分程度を占める。即ち、従来の知見によれば排出源のほとんど存在しないはずの現在の日本において、都市部においては卓越的な排出源が存在していることになる。

業界団体の資料によれば、2007年以降、国内で生産される金属加工油には SCCPs は含まれていない。SCCPs を含む金属加工油がまだ使用されている可能性も否定はできない。しかしながら、金属加工業の盛んな東大阪市に近い Kashiwara での測定値が高くないことから、金属加工油が現在の日本の排出源であるとは考えにくい。むしろ従来は無視できると考えられてきた、SCCPs の含有製品からの放出の方が可能性として高いと考えられる。本研究ではモデルに与える国内の SCCPs 排出の分布として人口密度を使用しているしかしながら、本研究で最適化した日本、韓

国、中国からの排出量の最適値は、従来の知見に従った第一推定値のそれぞれ 2221 倍、8.5 倍、38 倍であり、放出源についてのさらなる検討が必要である。

本研究のモデルによる計算結果によれば、日本の都市部以外の地域では大気中 SCCPs 濃度が冬季には 1 ng m^{-3} に満たないのに対して、夏季には 25 ng m^{-3} を超える非常に強い季節変化があるということになる。

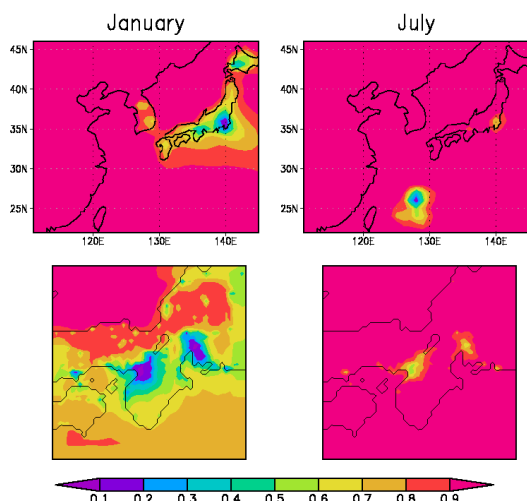


図5 2012年1月および7月における、地表面付近の大気中 SCCPs 全体に対する中国起源成分の寄与。上段は領域1、下段は領域2による計算結果。

今後、このような著しい季節変化が実際に見られるかどうか、たとえば日本海側の地域で測定するなどにより確認する必要がある。

近年、中国における CPs 生産量の激増を受けて、中国における土壌や下水中の SCCPs 濃度測定は行われているが、アジアにおける大気中濃度の測定例は非常に乏しいのが現状である。本研究による大気中濃度測定データは極めて貴重な知見を与えるものではあるが、汚染源についての結論を導くにはまだまだ不十分である。今後も日本、中国、韓国において、大気中濃度測定を継続していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Liu W., Koizumi A. (5人中5人目), Polyfluorinated telomers in indoor air of Japanese houses, Chemosphere, 査読有, Vol.90, No.5, 2013, 1672-1677, doi:

10.1016/j.chemosphere.2012.09.062.

Harada KH., Niisoe T. (10人中3人目), Koizumi A. (10人中10人目), Odd-numbered perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan,

Korea and Vietnam, Environ. Int., 査読有, Vol.37, No.7, 2011, 1183-1189, doi: 10.1016/j.envint.2011.04.011.

〔学会発表〕(計 4 件)

新添多聞, 大気中短鎖塩素化パラフィンの排出源の推定, 第83回日本衛生学会学術総会, 2013.3.25, 金沢.

新添多聞, 大気中短鎖塩素化パラフィンの排出源の推定, 第51回近畿産業衛生学会, 2012.11.17, 和歌山.

新添多聞, 日本および中国の大気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュレーション, 第82回日本衛生学会学術総会, 2012.3.25, 京都.

新添多聞, 大気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュレーション, 第50回近畿産業衛生学会, 2011.11.5, 奈良.

6. 研究組織

(1)研究代表者

新添 多聞 (NIISOE, Tamon)

京都大学・防災研究所・研究員

研究者番号: 30531735

(3)連携研究者

小泉 昭夫 (KOIZUMI, Akio)

京都大学・大学院医学研究科・教授

研究者番号: 50124574