

ノート

有害大気汚染物質 (VOCs) 濃度について

植山 洋一・熊谷 宏之

Hazardous Air Pollutants (VOCs) Data

Youchi UYAMA, Hiroyuki KUMAGAI

1 はじめに

平成8年5月に大気汚染防止法が一部改正され、国及び全国の地方公共団体は低濃度であっても長期間暴露による健康影響が懸念される「有害大気汚染物質」対策に取り組むこととなった。

当所では、優先的に対策に取り組むことが望ましいと環境庁がリストアップした22物質（優先取組物質）のモニタリングを平成9年度から実施しており、平成11年度にはそのうち18物質について調査を実施した。

今回、その18物質のうち容器採取—GC/MS法で測定している9物質及び同時に測定可能な揮発性有機化合物 (VOCs) 31物質の計40物質について、取りまとめたので報告する。

2 調査方法

調査は、環境庁の「有害大気汚染物質モニタリング指針」に準じて実施した。

2.1 調査期間等

調査期間：平成11年4月～平成12年3月

測定頻度：毎月1回連続24時間捕集

年平均値：12回の測定値を算術平均して算出

2.2 調査地点

図1に調査地点を示す。

- | | |
|---------------|----------|
| ①福井局（一般環境） | 福井市豊島2丁目 |
| ②和久野局（一般環境） | 敦賀市新和町 |
| ③三国局（固定発生源周辺） | 三国町山岸 |
| ④武生局（固定発生源周辺） | 武生市平出1丁目 |
| ⑤自排鯖江局（沿道） | 鯖江市水落町 |

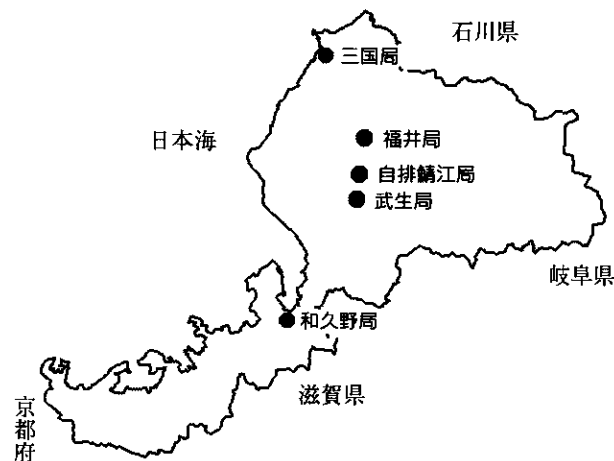


図1 調査地点

括弧内は本調査における調査地点の地域分類である。いずれの地点も大気汚染常時観測局屋上で試料採取した。

自排鯖江局付近の車の走行台数は一日あたり13,000台程度である。

2.3 調査対象物質

表1に調査対象物質を示す。調査対象物質はフロン類、有機塩素化合物及び炭化水素の40物質である。なおm-キシレンとp-キシレンは分離できないので、一つの物質として取り扱った。

フロン類などを除いた30物質は、中央環境審議会が有害大気汚染物質に該当する可能性があるとして選定した234物質の中に含まれている。

平成9年度に福井県が行った有害化学物質使用実態調

表1 調査対象物質

区分	No.	物質名	区分	No.	物質名	区分	No.	物質名
フロン類	1	フロン-12	有機塩素化合物	☆16	四塩化炭素	有機塩素化合物	☆38	o-ジクロロベンゼン
	2	フロン-114		* ☆17	1,2-ジクロロエタン		☆39	1,2,4-トリクロロベンゼン
	7	フロン-11		* ☆19	トリクロロエチレン		40	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン
	8	フロン-113		☆20	1,2-ジクロロプロパン		* ☆5	1,3-ブタジエン
	3	クロロメタン		21	cis-1,3-ジクロロプロペン		* ☆18	ベンゼン
有機塩素化合物	* ☆4	塩化ビニルモノマー		24	trans-1,3-ジクロロプロペン	炭化水素	☆23	トルエン
	☆6	クロロエタン		☆25	1,1,2-トリクロロエタン		☆29	エチルベンゼン
	☆9	1,1-ジクロロエチレン		* ☆26	テトラクロロエチレン		☆30	m,p-キシレン
	* ☆10	ジクロロメタン		27	1,2-ジプロモエタン		☆31	o-キシレン
	☆12	1,1-ジクロロエタン		☆28	クロロベンゼン		☆32	スチレン
	☆13	cis-1,2-ジクロロエチレン		☆33	1,1,2,2-テトラクロロエタン		☆34	1,3,5-トリメチルベンゼン
	* ☆14	クロロホルム		36	m-ジクロロベンゼン		☆35	1,2,4-トリメチルベンゼン
	☆15	1,1,1-トリクロロエタン		☆37	p-ジクロロベンゼン		* ☆11	アクリロニトリル
						エステル		

注) ☆印は有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質、*印は優先取組物質を示す。

査によると、県内では優先取組物質を139事業所で使用している旨の回答があった。

2.4 測定方法

原則として「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾の方法によって測定した。

(1) 使用した主な機器

- ・試料採取装置（ジーエルサイエンス社製キャニスター加圧サンプラー）
- ・大気試料濃縮導入装置（Tekmar社製Autocan）
- ・GC/MS装置（島津製作所製QP-5050A）

(2) 測定方法

試料採取装置により、キャニスターに環境大気を連続24時間加圧採取し、試料とした。

試料及び操作・トラベルブランク試料は、純空気で一定圧（200Kpa）に希釈した後、その日に一定量を濃縮してGC/MS装置に導入し分析した。

分析条件

カラム：AQUATIC 60m×0.25mm I.D. 1.0 μ m

昇温条件：40℃→3.5℃/min→80℃（4分間）→6.0℃/min→120℃→15.0℃/min→200℃（15分間）

インターフェース温度：230℃

試料濃縮量：400ml

検出法：SIM検出法

内部標準物質：トルエン-d₈

3 調査結果

3.1 気象

調査期間中の天候は晴れ、くもり、雨、雪と様々であった。気温、風向及び風速は、大気汚染常時観測局における試料採取時間に対応する24時間分を集計した。5調査地点を通して気温は0.8～26.8℃、年間の平均で13～14℃

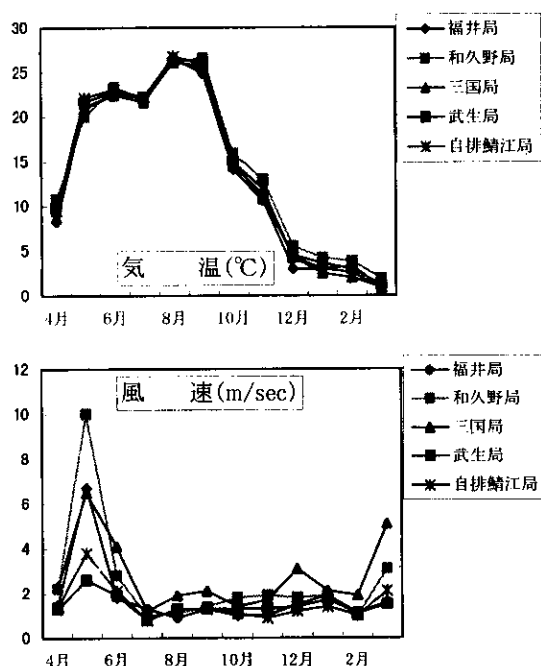


図2 調査期間中の気温、風速（24時間の平均）

であった。風向は大体N系及びS系の風が多く、その中でも後者の風がより多くみられた。風速は年間の平均で2～3m/secであり、5月には特に強い風であった。（図2）

3.2 年平均值

図3-1に5調査地点の年平均值を示す。

各物質の濃度パターンは、5調査地点ともに大体似ており、トルエンが特に高濃度で、次いでフロン12、クロロメタン、フロン11、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼンなどが中では高い値を示した。トルエンは自排鯖江局>福井局>武生局>三国局>和久野局の濃度順位であり、幹線道路沿いや市街地に位置する調査地点が高濃度であった。平成9年度の有害化学物質使用実態調査でもトルエンの使用量は、福井市、鯖江市は多く、敦賀市は少ない。

自排鯖江局及び周辺に事業所や自動車の交通量が多い福井局は、他の調査地点に比べてキシレン、トリメチルベンゼンなど濃度の高い物質が多くみられた。（図3-2）

一方、1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジブromoエタンの5物質は、5調査地点ともに毎月の測定値が定量下限未満であった。

図4に優先取組物質9物質の年平均值と、地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果（平成10年度）²⁾のデータ比較を示す。

ベンゼンは、全国では全体の23%の79地点で環境基準（3 μ g/m³）を超えている（1999年度）。一方本県では月々の測定値では3 μ g/m³を超える時があるが、年平均值では5調査地点ともに環境基準を下回っていた。三国局、武生局は他の調査地点より値が低かったが、これは両調査地点が主要道路から離れており、自動車排ガスの影響が少ないと思われる。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはいずれも環境基準の1/100以下で、トリクロロエチレンの自排鯖江局、福井局以外は全国平均より低い値であった。

塩化ビニルモノマーは、自排鯖江局、福井局は全国平均よりかなり高い値であった。また周辺に固定発生源の多い武生局の濃度は福井局と同程度の値であった。自排鯖江局と武生局については、両調査地点の間に塩化ビニルモノマーを使用している事業所があり、その影響があったことが考えられる。また調査期間中南よりの風が多かったことから、自排鯖江局の方がより強く影響を受けていたと推測される。

ジクロロメタンは、自排鯖江局では全国平均より高い値であった。金属加工用の洗浄剤や溶剤として使用されるジクロロメタンは、県内では鯖江市での使用量が多く、その影響を受けていると思われる。ジクロロメタン、トルエン、キシレンなどは県内で広く使用されており、これらはPRTRパイロット事業調査結果（1999年度 13都道府県市対象）で、環境中（特に大気中）への移動・排出

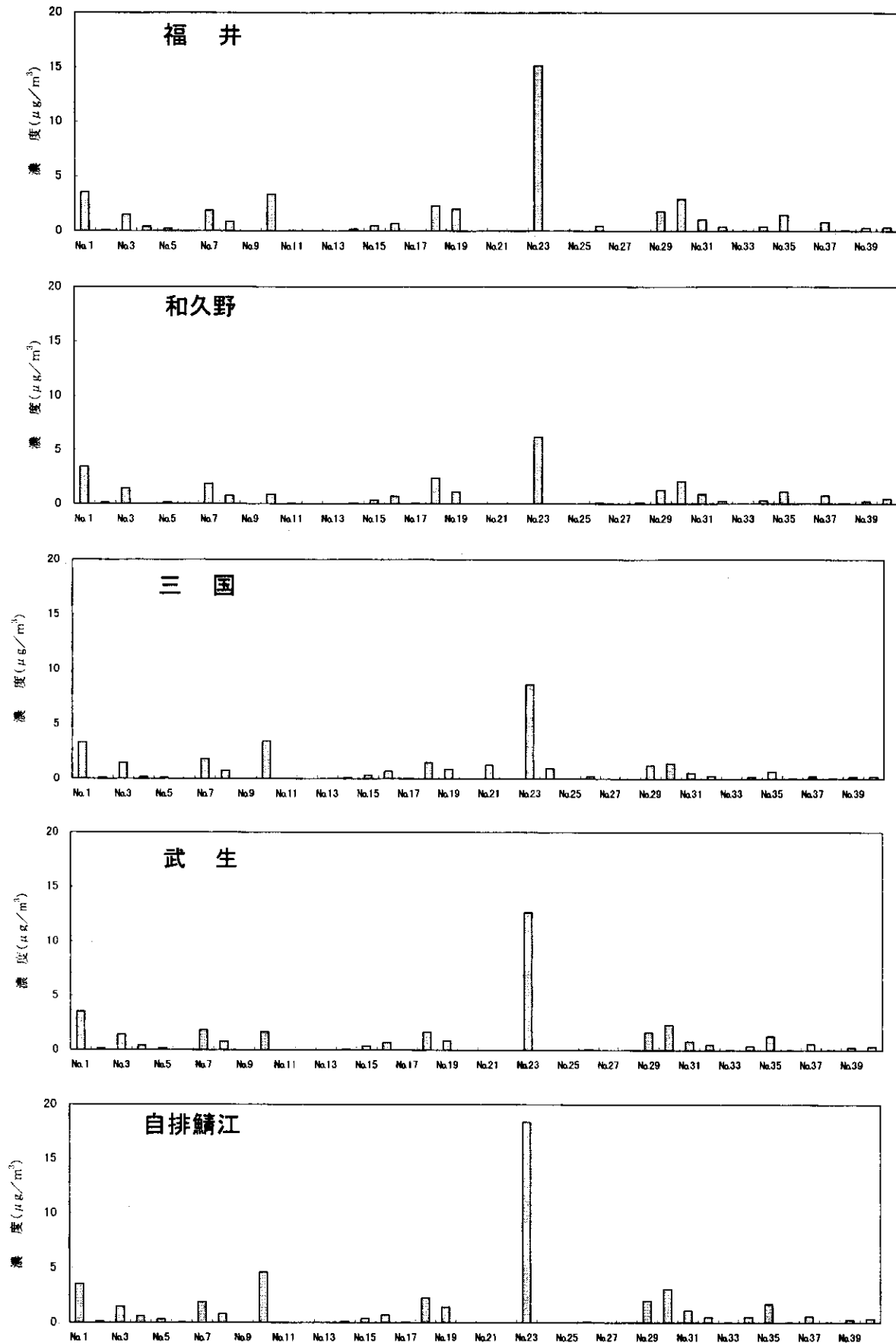


図 3-1 年平均値 (平成11年度) 注) それぞれ図の横軸のNoは表1の物質を示す。

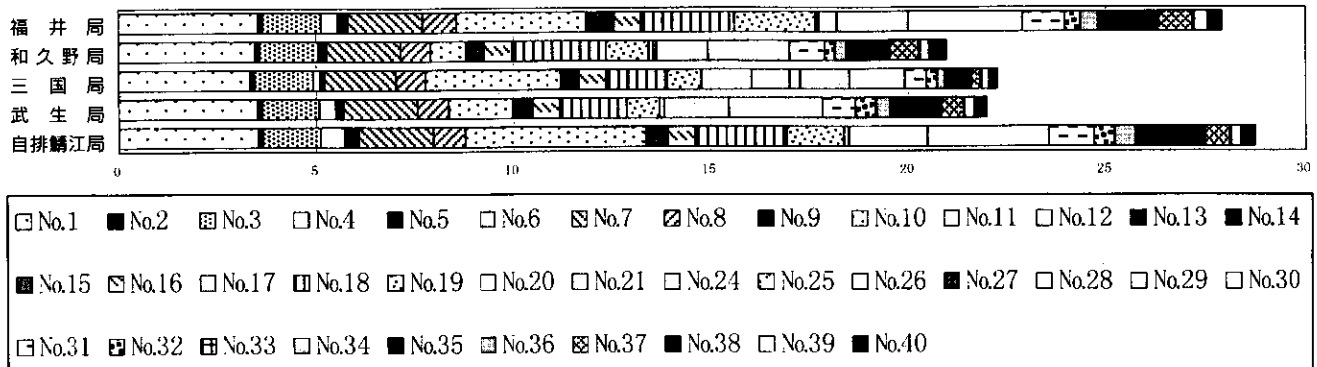


図3-2 年平均值（平成11年度）の累積（トルエンを除く。） 注）図横軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 凡例のNoは表1の物質を示す。

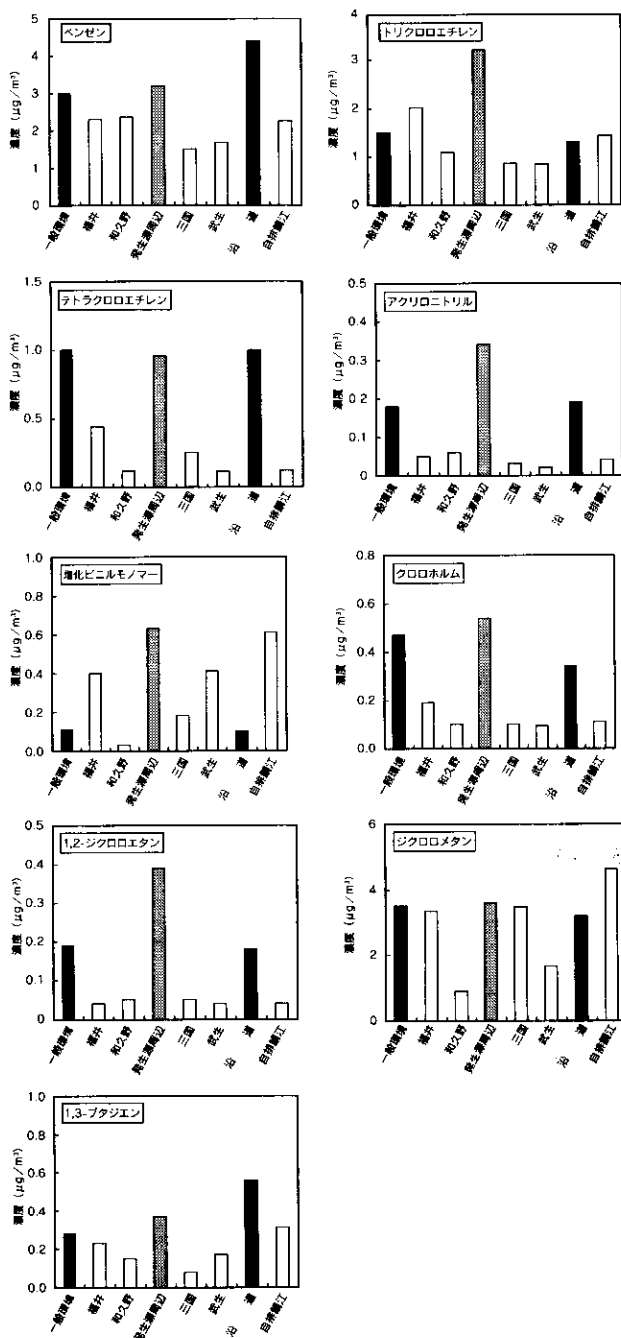


図4 地方公共団体における有害大気汚染物質モニタリング調査結果（平成10年度）とのデータ比較（年平均值）

量の多い物質に挙げられている。

1,3-ブタジエンは、5調査地点ともにEPA（米国環境保護庁）発がん性 10^{-5} リスク濃度（ $0.04\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超えているが、全国平均より低い値であった。菅野らの報告³⁾では最もリスクの高い物質と指摘しており、今後とも注意していく必要があると考えられる。

アクリロニトリル、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンは、全国平均に比べて低い値であった

3.3 経月変化

前記の1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタンなど毎月定量下限未満であった5物質を除いて、他の物質の濃度の経月変化を調べたところ、5タイプに分類することが可能と思われた。

① 濃度に地域差や月変動が認められないタイプ

図5-1に示すフロン類（フロン114を除く。）や四塩化炭素など6物質は、季節変動や地域差がみられなかった。これら6物質の濃度は、フロン12>フロン11>クロロメタン>フロン113>四塩化炭素>1,1,1-トリクロロエタンの順位であった。

フロン類、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタンは1996年以降製造・消費が禁止されていることから、地域のバックグラウンド濃度を示していると思われる。

② 濃度に地域差が認められないが、月変動するタイプ

図5-2に示すように1,2-ジクロロエタンなど9物質は、毎月の測定値が5調査地点ともに同程度で変動しているが、あまり地域差が見られない。

但し、福井局のクロロホルム、テトラクロロエチレン、三国局のテトラクロロエチレンは、他に比べやや特徴的な変化を示しているが、今後のデータ蓄積を待って解析したい。

③ 濃度に地域差が認められ、季節変化が現れるタイプ

図5-3に示すように1,3-ブタジエンなど8物質は、5調査地点間の差が大きく、総体的には、秋季に若干濃度が高くなっている。これは発生源や気象要因の影響を受けていると思われる。

④ 濃度に地域差が認められ、月変動するタイプ

図5-4に示すように塩化ビニルモノマーなど6物質は

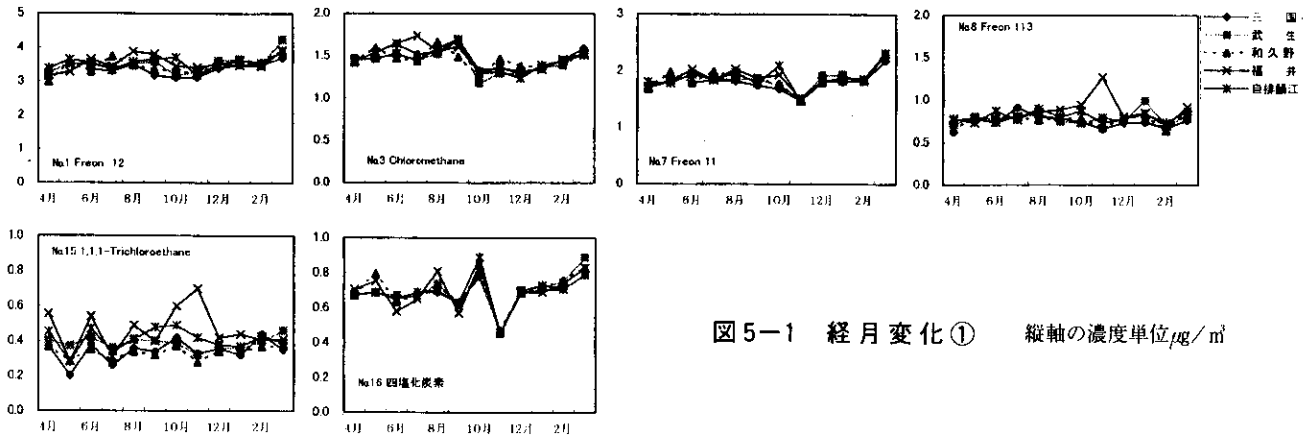


図5-1 経月変化① 縦軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

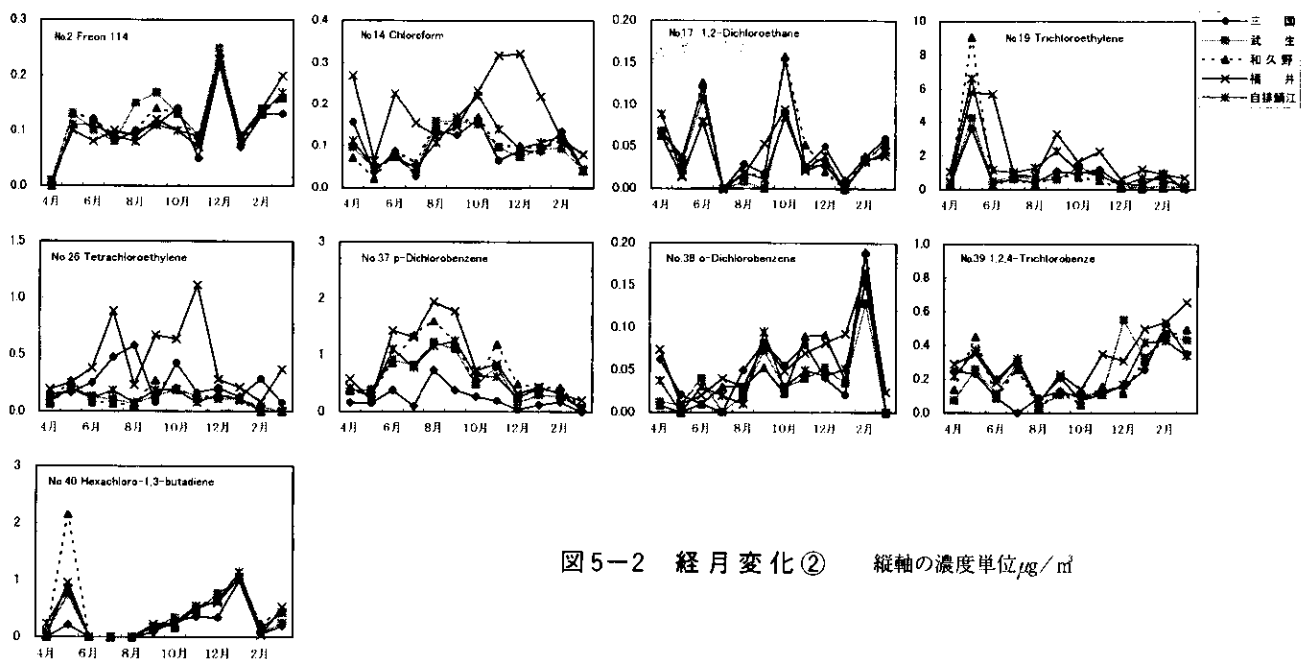


図5-2 経月変化② 縦軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

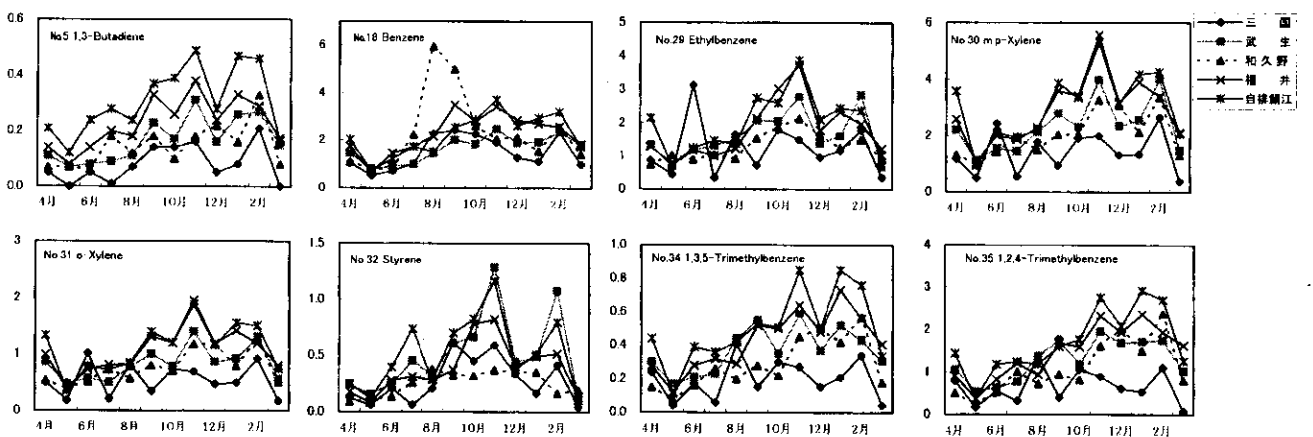


図5-3 経月変化③ 縦軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査地点によって、また月によって大きく濃度が異なっていた。比較的濃度も高く、発生源の直接的な影響が考えられる。

⑤ 定量下限未満の値が多いが、時に現れるタイプ

図5-5に示すように cis-1,3-ジクロロプロペンなど5物質は定量下限未満の月が多いが、特定の月に比較的高

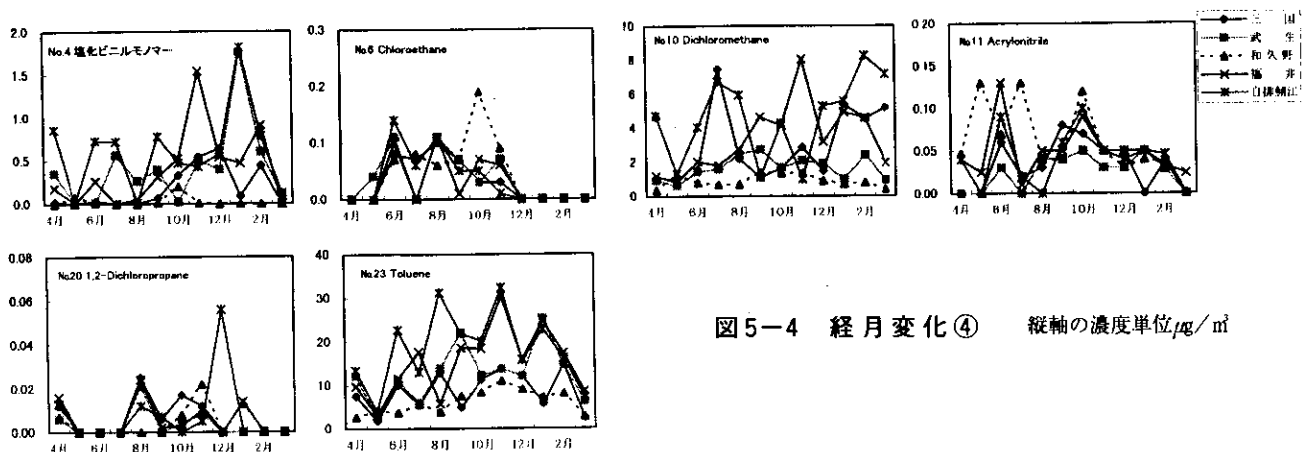


図5-4 経月変化④ 縦軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

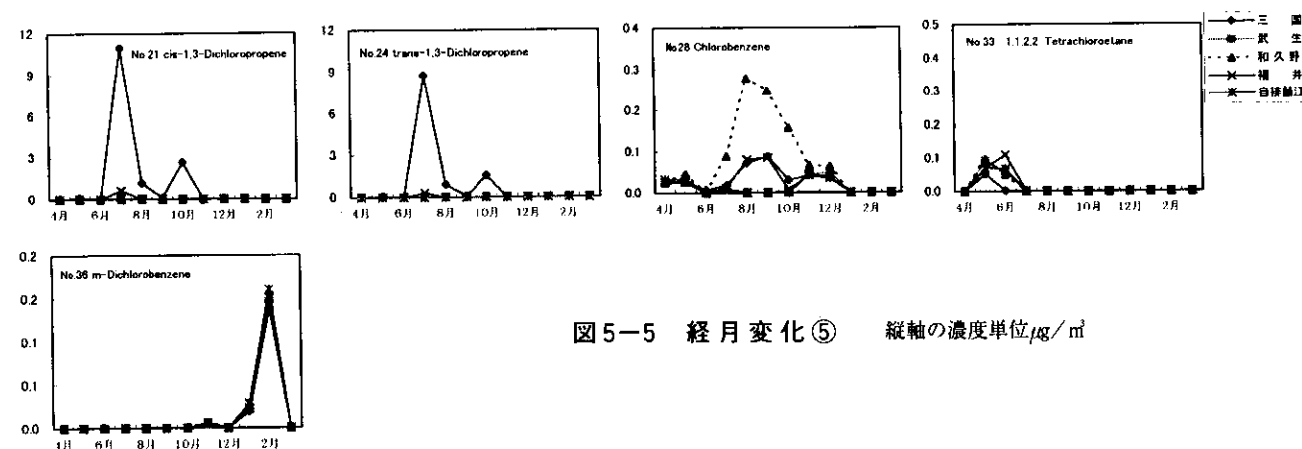


図5-5 経月変化⑤ 縦軸の濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

い値が認められた。

例えば1,3-ジクロロプロペンの cis-、trans-の異性体同士が、三国局で7、8、10月にはほぼ同様の経月変化で現れた。同局周辺では、大根、すいかなどを植え付ける前に行う土壌の消毒の際、1,3-ジクロロプロペン92%のD-D剤を使用しており、この薬剤散布の影響があったものと推測される。また、D-D剤は1,3-ジクロロプロペンと1,2-

ジクロロプロパンの混合物である⁴⁾。同局では年平均値でみると、1,2-ジクロロプロパンが1,3-ジクロロプロペンの0.3%の割合で検出された。

3.4 炭化水素の相関関係

自動車排出ガスにはベンゼンなど多くの炭化水素が含まれている⁵⁾。そこで同一局における炭化水素9物質間の相関関係を調べた。(表2)

表2 相関係数(炭化水素)

物質名	1,3-ブタジエン	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	m,p-キシレン	O-キシレン	スチレン	1,3,5-トリメチルベンゼン	1,2,4-トリメチルベンゼン
和久野局									
1,3-ブタジエン		0.93	0.91	0.86	0.93	0.93	0.81	0.94	0.91
ベンゼン	0.28		0.78	0.82	0.89	0.89	0.76	0.85	0.84
トルエン	0.67	0.18		0.85	0.89	0.91	0.83	0.87	0.85
エチルベンゼン	0.50	0.17	0.95		0.94	0.92	0.94	0.80	0.76
m,p-キシレン	0.87	0.13	0.89	0.79		0.99	0.85	0.88	0.85
O-キシレン	0.89	0.15	0.86	0.75	1.00		0.83	0.88	0.87
スチレン	0.32	0.61	0.65	0.60	0.48	0.46		0.75	0.71
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.90	0.11	0.79	0.63	0.95	0.96	0.46		0.97
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.92	0.10	0.74	0.59	0.94	0.95	0.40	0.99	
三国局									
1,3-ブタジエン		0.83	0.67	0.41	0.71	0.59	0.85	0.69	0.63
ベンゼン	0.92		0.59	0.21	0.47	0.42	0.78	0.72	0.70
トルエン	0.67	0.57		0.65	0.86	0.83	0.55	0.81	0.86
エチルベンゼン	0.82	0.77	0.52		0.90	0.94	0.29	0.56	0.55
m,p-キシレン	0.90	0.87	0.57	0.95		0.98	0.50	0.77	0.75
O-キシレン	0.89	0.87	0.58	0.91	0.99		0.39	0.79	0.78
スチレン	0.84	0.76	0.37	0.96	0.92	0.89		0.45	0.43
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.88	0.84	0.80	0.73	0.80	0.82	0.68		0.98
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.89	0.92	0.74	0.76	0.87	0.88	0.72	0.94	
自排鯖江局									
1,3-ブタジエン		0.91	0.61	0.86	0.88	0.87	0.85	0.94	0.91
ベンゼン	—		0.48	0.92	0.94	0.94	0.78	0.91	0.93
トルエン	—	—		0.61	0.57	0.58	0.55	0.62	0.49
エチルベンゼン	—	—	—		0.95	0.95	0.82	0.84	0.80
m,p-キシレン	—	—	—	—		1.00	0.72	0.93	0.90
O-キシレン	—	—	—	—	—		0.69	0.93	0.90
スチレン	—	—	—	—	—	—		0.69	0.64
1,3,5-トリメチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—		0.98
1,2,4-トリメチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	

キシレン及びトリメチルベンゼンの異性体同士は、5調査地点ともに図6-1に例示するように特に相関が高かった。相関係数は0.94~1.00で、ほぼ原点を通る回帰直線が得られた。これらは、濃度は異なっても発生源が同じであり、かつ環境中で同じ挙動を示すためと思われる。

ベンゼンと1,3-ブタジエン間の相関は、図6-2に例示するように、和久野局以外の4調査地点では高い関係にあったが、和久野局ではかなり低いことが特徴的であった。両物質とも自動車から排出されている⁵⁾ことから、これら4調査地点では自動車の影響を直接受けていると思われる。一方同じく自動車排ガスに含まれているベンゼンとトルエン間の相関は低く、トルエンが自動車からだけではなく、多くの事業所で溶剤などに使用されていることから、固定発生源の影響も受けていると推測された。

1,3-ブタジエン、エチルベンゼン、キシレン及びトリメチルベンゼンの4物質間の相関は、自排鯖江、福井局で各々高い関係にあったが、武生局と和久野局ではやや低いなど一定の関係が見られなかった。

4 まとめ

平成11年度有害大気汚染物質調査結果から、揮発性有機化合物（VOCs）については次のことが得られた。

- ① 各物質の年平均値の濃度パターンは、5調査地点ともに似ており、トルエンが特に高濃度でフロン12、クロロメタン、フロン11、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼンなどが中では高い値を示した。
- ② 1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジプロモエタンの5物質は、5調査地点ともに毎月の測定値が定量下限未満であった。
- ③ ベンゼンは、月々の測定値では環境基準の3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える時があるが、年平均値では5調査地点ともに環境基準を下回っていた。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンはいずれも環境基準の1/100以下であった。
- ④ フロン類や四塩化炭素などは、季節変動や地域差がない。濃度は、フロン12>フロン11>クロロメタン>フロン113>四塩化炭素>1,1,1-トリクロロエタンの順位であった。
- ⑤ 塩化ビニルモノマー、ジクロロメタン、アクリロニトリル、トルエンなどは調査地点によって、また月によって大きく濃度が異なっていた。

また塩化ビニルモノマー、ジクロロメタンは、全国平均より高い調査地点があり、固定発生源の影響を受けていると思われる。

- ⑥ 物質間の相関では、キシレン及びトリメチルベンゼンの異性体同士は、それぞれ相関係数が0.94~1.00で、ほぼ原点を通る回帰直線が得られ、濃度は異なっても

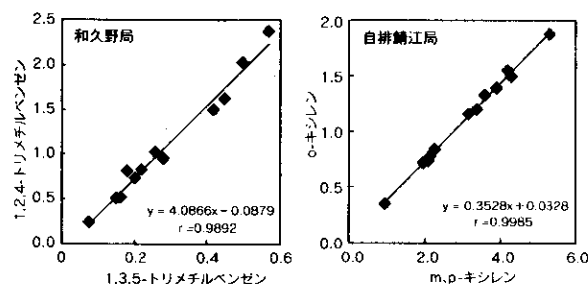


図6-1 相関関係①

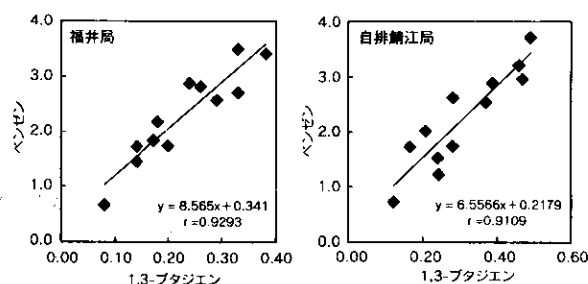


図6-2 相関関係②

発生源が同じであり、かつ環境中で同じ挙動を示すと思われた。

またベンゼンと1,3-ブタジエンは、和久野局以外の4局で高い相関関係にあり、これらの地域では自動車の影響があると思われた。

- ⑦ トルエンは、ベンゼン等と同様に自動車排出ガスに含まれているが、移動発生源のみならず固定発生源の影響も大きく受けているものと推測された。

今後、他の物質や気象要因との関係について検討したい。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，平成10年3月
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：平成10年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について，平成11年10月
- 3) 菅野 猛ほか：空气中揮発性有機化合物の経気道発がんリスクの推定（第2報）—キャニスター・GC/MS法による—，仙台市衛生研究所報，28，1998
- 4) 上杉康彦，上路雅子，腰岡政二：最新農薬データブック，ソフトサイエンス社，1997
- 5) 吉野 昇ほか：自動車からの微量化学物質の排出状況と環境濃度への影響について—自動車排出ガスに係る化学物質総合調査結果—，東京都環境科学研究所年報，1998