

## 揮発性有機化合物(VOCs)による大気汚染状況に関する地域特性の把握

山口県環境保健センター

隅本 典子・藤井 千津子・三戸 一正・上杉 浩一・佐野 武彦

### Study on the Concentration of VOCs of Environmental Atmosphere in Yamaguchi Prefecture

Noriko SUMIMOTO, Chizuko FUJII, Kazumasa MITO, Kouichi UESUGI, Takehiko SANO  
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

#### はじめに

1996年(平成8年)の大気汚染防止法改正により、有害大気汚染物質対策の制度化がなされ、地方自治体においてはその区域に係る有害大気汚染物質による大気の汚染の状況を把握するための調査の実施に努めなければならないとされた。山口県では、1997年度(平成9年度)から有害大気汚染物質モニタリング調査を開始し、現在県内3地点において、優先取組物質21物質のモニタリング調査を継続して行っている。このうちVOCs11物質については、環境省により示された調査マニュアル<sup>1)</sup>に従ってキャニスターによる24時間採取を行い、その年平均値により汚染状況を評価している。これまでの調査結果では、調査地点周辺に発生源がある物質では月毎の濃度に大きなバラツキが見られており、突出した高濃度の月がある場合は年平均値を押し上げていた。このため、地域毎にVOCsによる汚染特性を考慮した平均的な汚染状況を把握する必要がある。そこで、VOCsの平均的な汚染状況を把握するための試料採取期間の検討、県内各地のVOCs濃度の現況調査を行った。

一方、山口県は瀬戸内海沿岸を中心に多くの工場群が立地し、多種多様な化学物質が製造、使用されており、事故等が発生した場合には、これらの有害物質が環境中に放出される可能性がある。山口県内で事故等による環境汚染が発生した場合、県が定めたマニュアル<sup>2)</sup>に従い各健康福祉センターに配備されているサンプリングバッグを用いて大気試料を採取することとなっており、梅本らはバッグに採取された試料を加熱脱着導入装置付きGC/MSを用いて環境汚染物質を多成分同時分析する手法を検討し良好な結果を得ている<sup>3)</sup>。今回、より迅速な方法として、バッグに採取された試料を自動濃縮装置付きGC/MSを用いて多成分同時分析する手法の検討を行ったので報告する。

#### 調査方法

##### 1 試料採取期間の比較及び地域特性

##### (1) 調査地点及び調査期間



調査地点	所在地
Ⓐ	麻里布小学校 岩国市
Ⓑ	周南市役所 周南市
Ⓒ	見初ふれあいセンター 宇部市
①	柳井健康福祉センター 柳井市
②	宮の前児童公園測定局 周南市
③	一般住宅 防府市
④	一般住宅 防府市
⑤	環境保健センター 山口市
⑥	一般住宅 山口市
⑦	一般住宅 宇部市
⑧	一般住宅 山陽小野田市
⑨	一般住宅 美祿市
⑩	長門健康福祉センター 長門市
⑪	萩健康福祉センター 萩市

図1 調査地点

毎月実施している有害大気汚染物質調査(24時間採取)と重なるように1週間連続の試料採取を実施した。調査地点は図1のⒶ～Ⓒで、2010年度にⒶ、2011年度にⒷ、2012年度にⒸにおいて調査した。

Ⓐが位置する岩国市は、東部海岸沿いに工場地域が広がり、北部は石油精製・石油化学工場が広島県大竹市の工場群とコンビナートを形成しており、中央部には紙パ

ルブ・化学繊維工場等、南部には火力発電所等が立地する。④は西側と南側を標高200～400mの山地に囲まれた錦川河口の広がる平野部の住宅地に位置している。

⑥が位置する周南市は南部海岸沿いに石油精製・石油化学工場群がある。その西側には種々の化学工場群が広がり、低沸点ハロゲン化炭化水素化合物の製造・使用が多い。⑥は北側の標高300～500mの山地と南側の徳山湾に挟まれた狭い平野部の商業地域に位置している。

③が位置する宇部市は南部海岸沿いにセメント工業、化学工業、火力発電所等が位置し、その北側に市街地が広がり、北部には標高100～200mの丘陵地が広がっている。③は海岸部に近い国道沿いの住宅地に位置する。

### (2) 調査対象物質

調査対象物質は優先取組物質11物質及び同時分析可能な33物質の計44物質について調査した(表1)。標準原ガスは住友精化製 VOCs 混合標準 HAPs-J44 (1ppmv) 及び HAPs-J44+F7 (0.1ppmv) を用いた。

表1 調査対象物質

化合物名	化合物名
1 クロロメタン	23 1,1,2-トリクロロエタン
2 塩化ビニルモノマー	24 1,2-ジブromoエタン
3 1,3-ブタジエン	25 クロロベンゼン
4 アクリロニトリル	26 エチルベンゼン
5 ジクロロメタン	27 m-キシレン
6 クロロホルム	28 p-キシレン
7 1,2-ジクロロエタン	29 スチレン
8 ベンゼン	30 1,1,2,2-テトラクロロエタン
9 トリクロロエチレン	31 o-キシレン
10 トルエン	32 4-エチルトルエン
11 テトラクロロエチレン	33 1,3,5-トリメチルベンゼン
12 ブromoメタン	34 1,2,4-トリメチルベンゼン
13 エチルクロライド	35 ベンジルクロライド
14 1,1-ジクロロエチレン	36 m-ジクロロベンゼン
15 3-クロロ-1-ブロペン	37 p-ジクロロベンゼン
16 1,1-ジクロロエタン	38 o-ジクロロベンゼン
17 cis-1,2-ジクロロエチレン	39 1,2,4-トリクロロベンゼン
18 1,1,1-トリクロロエタン	40 ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン
19 四塩化炭素	41 フロン12
20 1,2-ジクロロブロペン	42 フロン114
21 cis-1,3-ジクロロブロペン	43 フロン11
22 trans-1,3-ジクロロブロペン	44 フロン113

### (3) 試料採取方法及び測定方法

6Lのキャニスター(内面はフューズドシリカコーティング)を加熱洗浄後、減圧(13Pa以下)にし、パッシブキャニスターサンプラーを接続し、流速約3mL/分で24時間または、0.5mL/分で1週間連続採取した。採取後の試料は、「有害大気汚染物質調査方法マニュアル」<sup>1)</sup>に準じて測定を行った。測定機器の分析条件等は既報<sup>4)</sup>のとおりである。定量下限値及び検出下限値はマニュアルに示された方法で毎月算出し、検出下限値以下はその1/2を測定値とした。各物質について年平均値を算出し、そ

の値が調査期間における定量下限値の最大値以上であった物質について24時間採取と1週間採取の比較を行い、その地域特性について検討した。

なお、1週間の連続採取を行う場合、キャニスター中でのVOCsの保存性が問題となるが、本研究で使用したキャニスターについては事前に保存性試験を実施し、44物質について12日後までは問題はないことを確認している。

### 2 県内各地のVOCs濃度の現況調査

有害大気汚染物質モニタリング地点以外のVOCs濃度を把握するために、図1に示した①～⑩の県内11地点において、2012年度の温暖期(7～8月)、寒冷期(12～1月)に各1回、キャニスターによる24時間の連続採取を行った。

### 3 サンプリングバッグによる分析法の検討

表1に示した44物質及び代替フロン7物質の各200pptv混合ガスを調製し、洗浄済みのキャニスターおよび2F(ポリフッ化ビニリデンフィルム製)、PA(ビニルアルコール系ポリマーフィルム製)、ABB(不明)、TB(フッ化ビニル製)の4種類のサンプリングバッグに充填した。各バッグを直接自動濃縮装置付きGC/MSに接続してVOCs濃度を測定し、保存性やデータの有効性について検討した。

## 結果及び考察

### 1 モニタリング地点の地域特性及び試料採取期間の比較

④～⑥の各地点について、物質ごとに24時間採取の年平均値(a)と1週間採取の場合の年平均値(b)を算出した。44物質のうち23物質について、両者の年平均値が定量下限値以上であった。これらの物質について、その差を比較し、図2に示す。なお、年平均値差は $(a-b)/((a+b)/2) \times 100(\%)$ として算出した。

#### (1) 麻里布小学校

④の麻里布小学校はクロロホルムの年平均値が他の2地点と比較して高かった。平成24年度有害大気汚染物質調査では主風向が東よりの場合にクロロホルムが高濃度となる傾向があったこと及びPRTR排出データ<sup>5)</sup>から、北東約2kmに位置する事業場から大気環境中への排出の影響が示唆された。採取期間の比較では、エチルベンゼンやm-,p-,o-キシレン、1,2,4-,1,3,5-トリメチルベンゼンの年平均値の差が大きく、24時間採取の値が高くなっていた。これは2011年6月の高濃度日と24時間採取日が重なったため、年平均値を押し上げたものである。これらの物質は挙動に相関があり同一発生源である可能性

が高いこと、ガソリンに含まれる成分であることから、採取地点近傍のガソリンスタンドの影響が示唆された。

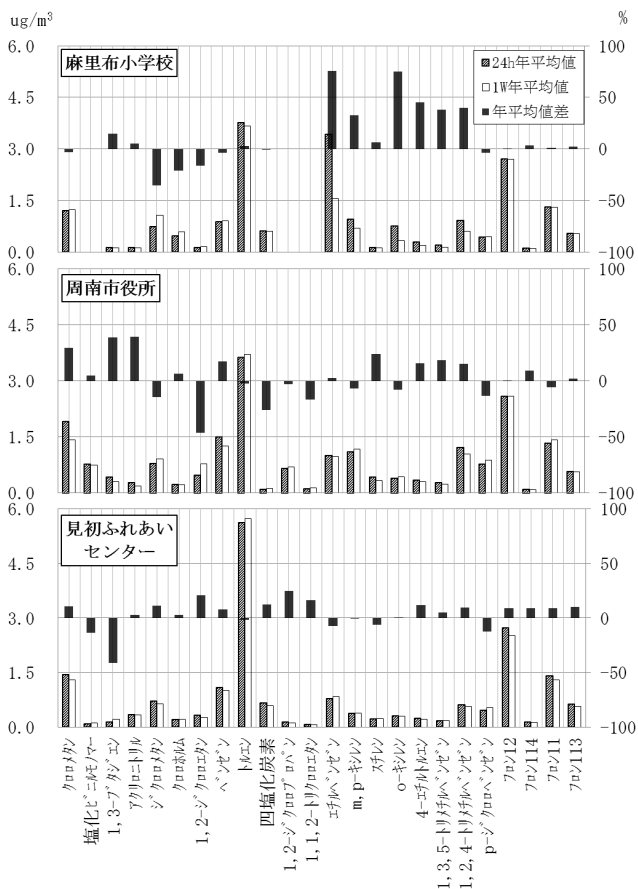


図2 試料採取期間ごとの平均値の比較

(2) 周南市役所

⑧の周南市役所は、1,2-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマー等の塩素系化合物の濃度が比較的高かった。これらの物質の大半は年平均値の差も大きく、24時間採取のほうが高い場合と、1週間採取のほうが高い場合があった。PRTR 排出データ<sup>5)</sup>によると、西約3.5km、南西約1.5kmにこれらの物質の排出事業場があり、主風向が西から南西よりの場合には高濃度になる傾向があったことから、試料採取日の風向及び事業場の稼働状況が大気中濃度に影響を与えていると示唆される。

また、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの濃度はさほど高くなかったものの、採取期間の違いによる年平均値の差が大きかった。1,3-ブタジエンの排出源はほとんどが自動車排ガスによるものであるが、付近に複数の排出事業場があり、その影響も無視できない。

(3) 見初ふれあいセンター

⑨の見初ふれあいセンターの1,3-ブタジエンは高濃度ではなかったものの、試料採取期間により年平均値が大

きく異なっていた。また、アクリロニトリルは年平均値に差はなかったものの、調査期間を通じて濃度変動が大きく、いずれの物質も南約1kmにある排出事業場の影響があると思われる。

(4) 試料採取期間の比較

試料採取地点付近に発生源のある物質の場合、大気濃度の変動が比較的大きく、風向等により一時的に高濃度になることが予想される。しかし、このような状況が1週間継続することは少ないと考えられ、結果として、通常は24時間採取の年平均値のほうが高くなると考えられる。しかし、周南市役所における1,2-ジクロロエタンや見初ふれあいセンターの1,3-ブタジエンは1週間採取の年平均値のほうが高くなっており、これとは逆の傾向を示していた。結果として通常のモニタリングにおいて過小評価されていた可能性がある。

有害大気汚染物質調査では毎月1回以上の24時間採取を行い、測定値を平均して評価しているが、濃度変動が大きい物質の場合、採取日が高濃度事象をとらえていたかどうか左右される。通常、人間活動のサイクルは1週間であることが多く、各月の大気環境をより平均化した測定値を得るためには24時間採取よりも1週間採取のほうが有効であると考えられる。

2 県内各地のVOCs濃度の現況調査

有害大気汚染物質調査モニタリングの3地点および県内11地点の温暖期及び寒冷期に半数以上の地点において定量下限値以上で検出されたVOCsの濃度を図3に示す。なお、フロン類については既報<sup>4)</sup>で報告済みであるので、本報では省略した。

物質により、各地点間の濃度差が大きく異なっており、発生源の多くが自然由来のクロロメタン、現在は生産及び消費が規制されているトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素は各地点の濃度差、季節変動ともに小さかった。一方、県内で取扱量の多いハロゲン化炭化水素化合物は地点間の濃度差が大きく、近傍に取扱事業場がある地点は比較的濃度が高く、採取時期による濃度差が大きかった。また、トルエンは地点間及び採取時期による濃度差が大きかった。PRTR データ<sup>5)</sup>によるとトルエンは最も大気中への排出量が多い物質で事業場や自動車排ガス等から排出されるとともに、塗料や接着剤の溶剤として頻繁に使用されているために、一過性の高濃度事象が発生する可能性がある。

地点別では、地点③及び④において1,3-ブタジエンが温暖期に高濃度で検出された。1,3-ブタジエンは前述のように排出源のほとんどが自動車排ガスであるが、両地

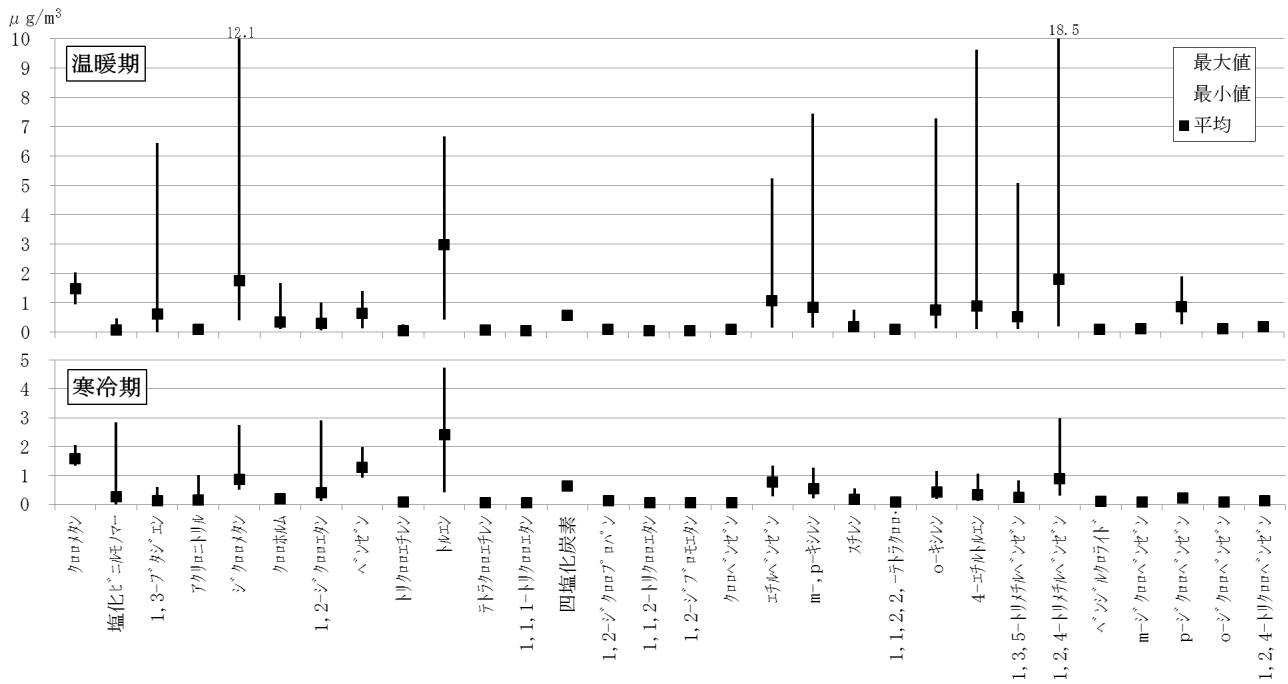


図3 物質ごとの平均・最大・最小濃度

点とも住宅地域で付近の交通量はさほど多くない。PRTRデータ<sup>5)</sup>では付近に排出事業場はないものの、1,3-ブタジエンを取り扱うゴム製品製造業があり、より事業場に近しい③において高濃度で検出されたことから何らかの影響を受けたものと推測される。なお寒冷期の調査では両地点とも他の地点と同レベルの濃度であった。また、地点⑧においてエチルベンゼンやキシレン等の芳香族炭化水素の濃度が温暖期に高濃度で検出された。このため全地点の平均値を押し上げている。寒冷期の調査では他地点と同レベルであった。高濃度で検出された物質はいずれもガソリンや軽油に含まれる成分である。この地点は住宅地域であるが近傍に幹線道路が位置し、比較的自動車(特に大型車)の通行がある場所であることから何らかの影響を受けたものと推測される。

### 3 サンプルングバッグによる分析法の検討

各200pptvの混合ガスを充填したサンプルングバッグ及びキャニスター中の充填直後～7日後のVOCs濃度を測定し、キャニスターの0日目の値を100%として評価した。充填直後に80～120%の範囲外であった物質について図4に、7日後に50%以下または120%以上の大きな濃度変化があった物質について図5に示す。なお、比較対照として実施したキャニスターの保存性試験では、7日後の測定値は88～118%で有害大気汚染物質調査方法マニュアル<sup>1)</sup>に示された値の範囲内であった。

充填直後の測定では、51物質中35物質がキャニスタ

ーと比較して80～120%の範囲内にあったが、2Fのジクロロメタン、ABBのクロロメタン及びアクリロニトリル、TBのジクロロメタン、トルエン、エチルベンゼン、4-エチルトルエン及び1,3,5-トリメチルベンゼンがかなり高めの値となった。これらは7日後にはさらに高い値となり、サンプルングバッグの素材からの溶出が示唆された。このことから事故等で実際に使用する場合には、同一素材のバッグでのブランク試験が必要であると考えられる。

一方、2Fのアクリロニトリル、ベンジルクロライド及びジクロロベンゼン、TBのベンジルクロライド、ジクロロベンゼン及び1,2,4-トリクロロベンゼンは7日後の値が50%以下と大幅に減少していた。また、光による分解を考慮するために、各バッグを黒ビニールで遮光した場合について比較したが、実験室内では顕著な差は見られなかった。しかし、屋外ではより強い光に曝され分解の可能性もあることから、念のため遮光しておくことが望ましい。

以上のことから、今回対象にした51物質についてpptv～ppbvレベルの分析を行う場合には、4種のバッグのうち最も溶出や吸着の影響がなく濃度変化が小さかったPAが最適であると思われる。このバッグを直接自動濃縮装置付きGC/MSに接続してVOCs濃度を測定することにより迅速に測定結果を出すことができ、事故・苦情等の状況把握や原因究明に有効な手法であると考えられる。

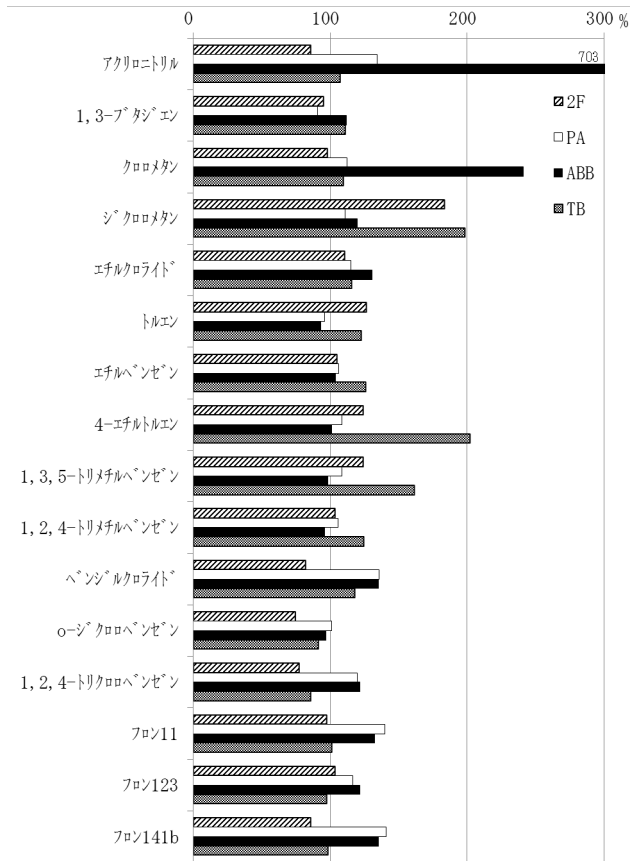


図4 充填直後の VOCs 濃度の比較

まとめ

VOCs の平均的な汚染状況を把握するための試料採取期間の検討, 県内各地の VOCs 濃度の現況調査を行った. 3 地点において比較検討したところ, 採取期間の違いにより年平均値が大きく異なる物質があり, より平均化した測定値を得るためには24時間採取よりも1週間採取のほうが有効であると考えられた. さらに今回の調査では14 地点で県内の VOCs 濃度の概況について調査したが, いずれの物質においても顕著な季節変動は認められず, 温暖期, 寒冷期とも濃度レベルはほぼ同じであった. 事故時や苦情発生時に, ライブラリ検索を用いたスクリーニング検査によって環境汚染物質の推定を行うためには, あらかじめ県内各地域で, 平常時における大気中化学物質の時間・空間分布を把握する必要があり, 引き続きデータの蓄積に努めたい.

また, 緊急時に対応できる測定手法としてバッグに採取された試料を自動濃縮装置付き GC/MS を用いて多成分同時分析する手法の検討を行い良好な結果を得ることができた.

本研究は, 山口県環境保健センター調査研究事業(平成22~24年度)として実施した.

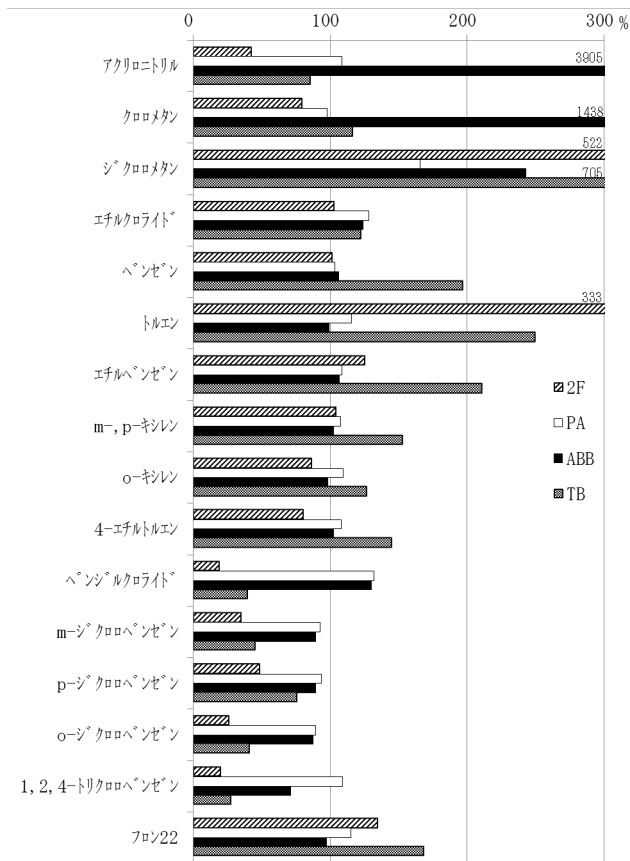


図5 7日後の VOCs 濃度の比較

参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課: 有害大気汚染物質調査方法マニュアル(平成23年3月改訂)
- 2) 山口県環境生活部環境政策課: 環境汚染に係る事故対応の手引き(平成19年4月)
- 3) 梅本雅之ほか: 山口県環境保健センター所報,51,47~51(2010)
- 4) 隅本典子ほか: 山口県環境保健センター所報,55,83~87(2013)
- 5) 環境省: 化管法ホームページ(PRTRインフォメーション広場) <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>