

## 固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定 —市原市岩崎西における測定—

高橋洋平 阿部徳子\* 根本創紀  
(\*：現君津地域振興事務所)

### 1 はじめに

当センターでは固定発生源周辺における、有害大気汚染物質、フロン類及び炭化水素類等の、揮発性有機化合物（VOC）による大気汚染状況を把握することを目的として、独自に構築した自動連続測定装置を用いて、2001年度以降、市原市岩崎西（当センター敷地内）で測定を実施している。本報では、2022年度の発生源の影響等について報告する。

### 2 調査概要

#### 2・1 調査地点及び調査期間

市原市岩崎西（当センター敷地内）：2022年4月～2023年3月

#### 2・1・1 測定対象物質

2022年度は、炭化水素41物質、ハロゲン化合物18物質、フロン類4物質及びその他1物質の計64物質を測定対象とした。このうち、環境省が示した有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質（26物質）及びフロン類（4物質）については、通年分析を行い（表1）、それ以外の34物質については、夏季（4～10月）の期間、分析を行った（表2）。

#### 2・2 測定方法

固体吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS：PerkinElmer製 Clarus SQ8）によるVOC自動連続測定装置を用いた。試料大気を捕集する試料濃縮導入装置のトラップ管には45mg Carb otrapC+65mg CarbosieveSIII充填管を用いた。試料捕集時におけるトラップの冷却温度は、-30℃に設定した。分離カラムは、CP-Sil 5CB（60mx0.32mmi.d., df=5.0µm）を使用した。分析感度に影響を及ぼす試料大気中の水分の除去にはNafionドライヤー（Perma Pure inc., MD-050-48S-2）を用いた。

また、試料は1時間採取（捕集量：1.02L）し、その後の1時間で分析を行い、これを自動的に繰り返すよう装置を設定した（12試料/1日）。VOC自動連続測定装置の流路図を図1に示す。

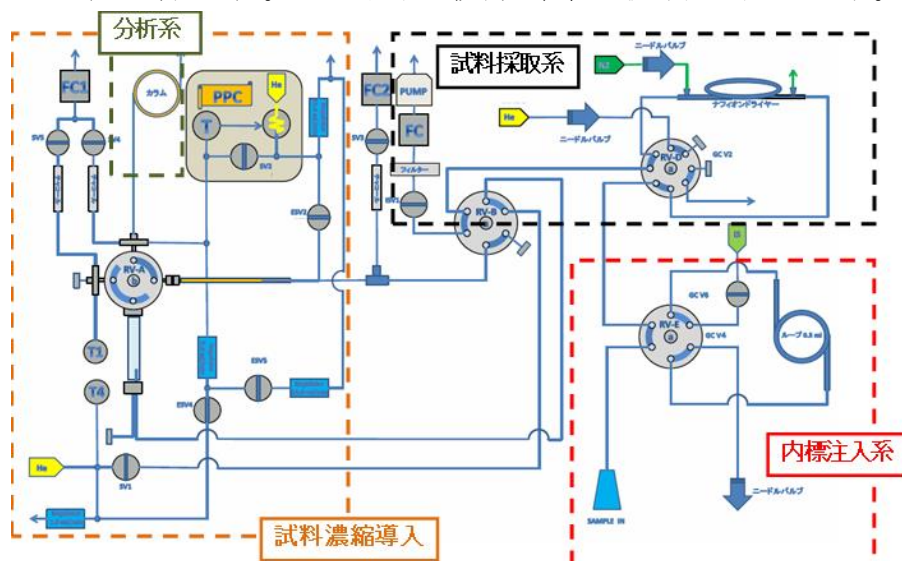


図1 VOC自動連続測定装置の流路図

### 3 方法

はじめに、各物質の年平均値及び月平均値を算出した。なお、個別の測定値が検出下限値未満であった場合は検出下限値の1/2の値と見なして、それぞれの平均値を求めた。

次に、有害大気汚染物質のうち、優先取組物質に該当する11物質について、箱ひげ図を用いて濃度分布及び経月変化を確認した。特に濃度の高い物質については、風向別平均濃度グラフを作成し、高濃度の要因等を検討した。最後に、CarterらのMIR（Maximum Incremental Reactivity：最大オゾン生成能）値<sup>1)</sup>を乗じて、最大オゾン生成濃度を計算し、夏季における濃度変化等について調査した。

### 4 測定結果

#### 4・1 年平均値

表1に、2022年度における有害大気汚染物質及びフロン類の年平均値を示す。環境基準が定められている4物質（ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン）のうち、ベンゼンを除く3物質は環境基準を大きく下回る濃度で推移していた。ベンゼンについては、1時間値では環境基準に相当する値（ $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）をたびたび超過していたが、年平均値は環境基準を下回る $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、指針値が定められている6物質（アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び塩化メチル）については、年平均値は全て指針値を下回っていた。

分類	物質名	年平均値	優先取組物質	環境基準	指針値	
有害大気汚染物質	アルケン	1,3-ブタジエン	0.63	○	2.5以下	
	アルケン	イソプレン	0.18			
	炭化水素	アルカン	n-ヘキサン	5.4		
		芳香族	ベンゼン	2.5	○	3以下
		芳香族	トルエン	4.7	○	
		芳香族	エチルベンゼン	1.6		
	芳香族	p+m-キシレン	0.40			
	芳香族	o-キシレン	0.27			
	芳香族	スチレン	0.40			
	塩化メチル		1.5	○	94以下	
プロモメタン		0.03				
フロン類	ジクロロメタン	1.4	○	150以下		
	クロロホルム	0.5	○		18以下	
	四塩化炭素	0.63				
	塩化ビニルモノマー	0.76	○		10以下	
	ハロゲン化合物	1,1-ジクロロエチレン	0.03			
		1,2-ジクロロエチレン	0.28			
		1,2-ジクロロエタン	0.51	○		1.6以下
		トリクロロエチレン	0.41	○	130以下	
	テトラクロロエチレン	0.12	○	200以下		
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.04				
塩化アリル	0.12					
1,2-ジクロロプロパン	0.04					
モノクロロベンゼン	0.02					
1,4-ジクロロベンゼン	0.22					
他	アクリロニトリル	0.81	○		2以下	
フロン類	CFC-12	3.0				
	CFC-11	1.4				
	CFC-114	0.18				
	CFC-113	0.57				

## 4・2 月平均値

表2には、夏季（4～10月）の間測定している34物質の月別濃度及び平均濃度を示す。n-ペンタンやi-ペンタンの平均濃度が14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と他の物質に比べ比較的高く、特に7～8月に27～34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の高い値が見られた。次いで、i-ブタンやn-ブタンの平均濃度が6～8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と高く、6～8月に高い傾向が見られた。

全体的に、芳香族よりアルカン、アルケンの濃度が高い傾向にあり、アルカンは7～8月に高い傾向となっていた。

表2 2022年夏季における平均濃度（有害大気汚染物質及びフロン類以外の34物質） 単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	名前	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	平均	
炭 化 水 素	アルカン i-ブタン	4.5	5.6	7.5	9.2	7.9	4.9	4.4	6.3	
	アルカン n-ブタン	7.1	6.3	10	14	10	4.4	5.3	8.2	
	アルケン cis-2-ブテン	1.2	0.54	0.65	1.9	0.82	0.69	0.70	0.92	
	アルケン 1-ブテン	1.6	1.0	1.8	3.2	3.3	2.3	1.9	2.1	
	アルケン trans-2-ブテン	0.52	0.27	0.41	2.3	0.52	0.83	0.72	0.80	
	アルカン n-ペンタン	5.3	7.5	18	34	29	3.0	2.8	14	
	アルカン i-ペンタン	6.3	8.2	17	34	27	4.5	5.0	14	
	アルケン cis-2-ペンテン	0.02	0.07	0.11	0.12	0.08	0.05	0.07	0.07	
	アルケン trans-2-ペンテン	0.03	0.07	0.22	0.29	0.22	0.13	0.12	0.15	
	アルケン 1-ペンテン	0.53	0.07	0.10	0.09	0.07	0.04	0.49	0.20	
	アルカン 2,3-ジメチルブタン	1.7	2.0	4.5	7.1	5.7	1.2	1.5	3.4	
	アルカン メチルシクロペンタン	0.60	0.56	1.4	1.7	1.0	0.34	0.44	0.84	
	アルカン 3-メチルペンタン	1.7	1.5	3.5	5.3	4.5	0.90	1.1	2.6	
	アルカン シクロヘキサン	3.6	2.2	2.7	2.6	2.7	0.46	0.82	2.1	
	アルケン 2-メチル-1-ペンテン	0.14	0.18	0.35	0.72	0.42	0.04	0.30	0.31	
	アルカン 2-メチルヘキサン	0.37	0.38	0.51	0.76	0.70	0.19	0.27	0.45	
	アルカン n-ヘプタン	0.53	0.76	1.3	2.0	1.3	0.55	0.73	1.0	
	アルカン メチルシクロヘキサン	0.35	0.37	0.42	0.57	0.40	0.24	0.40	0.39	
	アルカン 3-メチルヘキサン	0.28	0.36	0.49	0.76	0.68	0.16	0.26	0.43	
	アルカン 3-メチルヘプタン	0.38	0.28	0.22	0.92	0.62	0.12	0.14	0.38	
	アルケン $\alpha$ -ピネン	0.13	0.21	0.91	0.45	0.48	0.25	0.24	0.37	
	アルケン $\beta$ -ピネン	0.04	0.18	0.12	0.15	0.11	0.11	0.09	0.11	
	芳香族 2-エチルトルエン	0.07	0.18	0.09	0.07	0.05	0.07	0.09	0.09	
	芳香族 n-プロピルベンゼン	0.05	0.15	0.06	0.05	0.04	0.05	0.06	0.07	
	芳香族 3-エチルトルエン	0.16	0.27	0.18	0.13	0.10	0.14	0.17	0.16	
	芳香族 4-エチルトルエン	0.06	0.27	0.11	0.05	0.04	0.06	0.07	0.10	
	芳香族 1,2,3-トリメチルベンゼン	0.08	0.18	0.11	0.07	0.06	0.07	0.09	0.09	
	芳香族 1,2,4-トリメチルベンゼン	0.19	0.48	0.34	0.19	0.14	0.21	0.25	0.26	
	芳香族 i-プロピルベンゼン	0.19	0.25	1.54	0.66	0.25	0.04	0.21	0.42	
	芳香族 1,3,5-トリメチルベンゼン	0.04	0.27	0.62	0.06	0.04	0.05	0.06	0.15	
	芳香族 p-ジエチルベンゼン	0.06	0.16	0.07	0.06	0.05	0.06	0.07	0.08	
	芳香族 m-ジエチルベンゼン	0.02	0.14	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	
	ハロゲン化合物	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.11	0.15	0.16	0.06	0.06	0.03	0.05	0.09
		cis-1,3-ジクロロプロペン	0.07	0.13	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.06

## 5 有害大気汚染物質濃度推移

月別濃度グラフ（箱ひげ図）及び月平均値を結んだ平均線を図 2-1 及び 2-2 に示す。なお、時折極端な高濃度が確認されることがあるため、四分位範囲の 1.5 倍を上限（下限）とし、それより大きい（小さい）値については、箱ひげ図には表示していない。

### 5・1 環境基準が設定されている物質（4 物質）

ベンゼンについて、環境基準である年平均値  $3\mu\text{g}/\text{m}^3$  を下回っていたが、月平均値を見ると、6 月、8 月及び 2 月では、 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$  を上回っていた。箱ひげ図を見ると、6 月及び 12～2 月は 25% 値及び 75% 値が他月に比べ高いことから、他月よりも高い濃度が観測される割合が多かったことがわかる。

他の 3 物質については、環境基準と比較し、低濃度で推移していた。トリクロロエチレンについては、11 月、12 月に月平均値が高くなっていた。ジクロロメタンについては、月平均値が  $1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  前後で推移しており、月変動は小さかった。

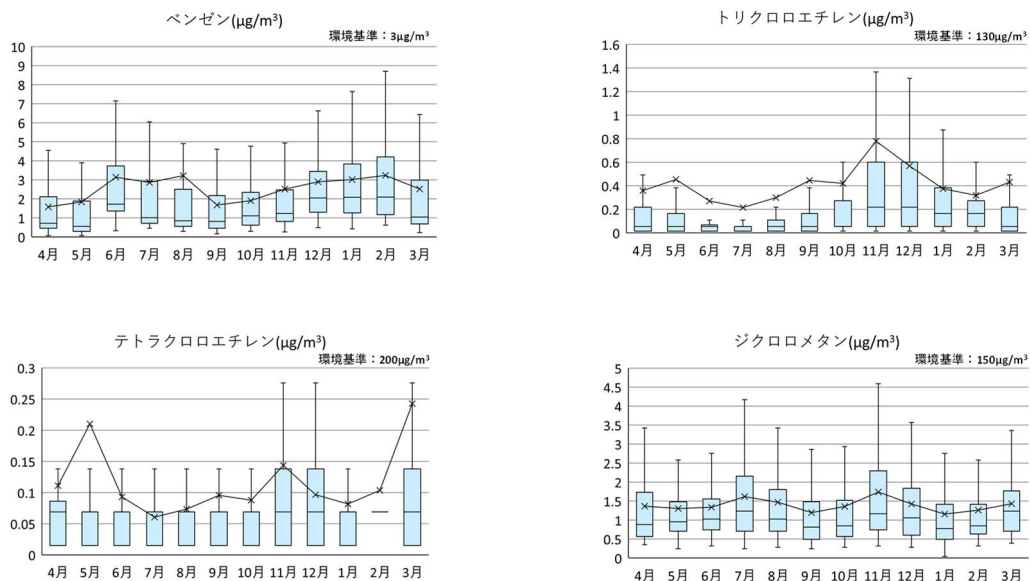


図 2-1 経月変化（環境基準が設定されている物質）

### 5・2 指針値が設定されている物質（6 物質）及びトルエン

指針値が設定されている物質について、比較的高濃度が観測された物質もあるが、月平均値が指針値を上回る物質はなかった。しかし、塩化メチルやトルエンを除くと、月平均値が 75% 値を超えることが多く、これは、極端な高濃度が観測されたことにより、月平均値が押し上げられたことを示している。

アクリロニトリルについては、月平均値では、5 月が一番高いが、75% 値は  $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下の低濃度であり、四分位範囲は小さい。このことから、5 月は概ね低濃度であるが、極端な高濃度が観測されたため、月平均値が高くなったことがわかる。8 月及び 2 月では、25% 値は他の月とあまり変わらないが、75% 値が  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度と他月に比べ高くなっていることから、高濃度側へのばらつきが多くなっていたことがわかる。

塩化ビニルモノマーについては、10～2 月に月平均値が高くなっていた。四分位範囲も同様に大きくなり、75% 値も高くなっていたことから、他月に比べ、高濃度側へのばらつきが多くなっていたことがわかる。

クロロホルムについては、平均値は 4 月が一番高く、次いで 11 月が高くなっていた。濃度分布を見ると、4 月及び 8 月の四分位範囲が大きく、他月と比べ、高濃度側へのばらつきが多くなっていたことがわかる。

1,2-ジクロロエタンについては、4 月の平均値が一番大きくなっているが、四分位範囲を大きく超えていた

ことから、極端な高濃度の影響を受けたことがわかる。

1,3-ブタジエンについては、4～11月は、75%値が $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低濃度であり、四分位範囲も非常に小さいことから、概ね低濃度が観測されていたことがわかる。1～2月は、四分位範囲が大きくなっていたことから、他月と比べ、高濃度側へのばらつきが多くなっていたことがわかる。

塩化メチルについては、四分位範囲が小さい月が多く、月平均値が概ね中央値（50%値）に近いため、濃度が安定していたことがわかる。

トルエンについては、四分位範囲は大きいのが、月平均値が中央値に比較的近いことから、濃度のばらつきはあるが、極端な高濃度による影響は小さかったことがわかる。

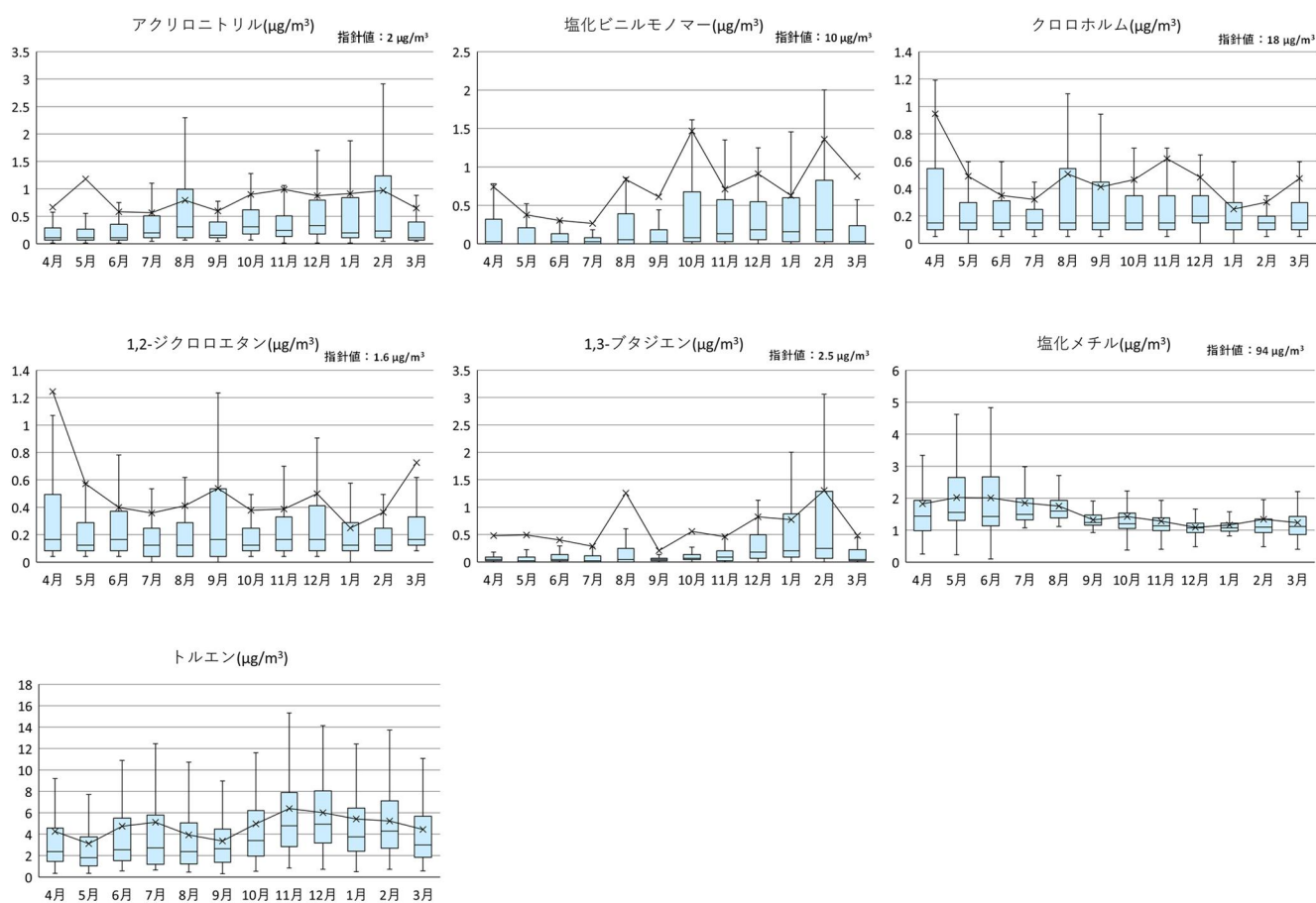


図 2-2 経月変化（指針値が設定されている物質及びトルエン）

### 5・3 風向別平均濃度（ベンゼン）

月平均値で、環境基準（ $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に相当する値を超過していたベンゼンについて、より詳細な濃度傾向を把握するため風向別平均濃度を算出した。

図3に、通年の測定データを使用した風向別平均濃度及び3か月ごとの風向別平均濃度のグラフを示す。通年平均では、主に西寄り（NNW～SW）の風向の際に、 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超え、濃度が高くなっていた。特にWNW及びWの風向の際には、 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度となっており、高い値が観測されていた。

次に、季節的な傾向の有無について調べるために、3か月ごとの平均濃度を見ると、7～9月に、WNWの濃度が突出して高くなっていた。これは、全体的に濃度が高かったことに加え、単発的に $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の著しい高濃度が観測されたためである。4～6月は、NW及びWの際に値が比較的高くなっており、1～3月は、W寄りの風の際に高く、通年平均と同様の傾向を示していた。10～12月は、他月より低濃度となる傾向が見られた。

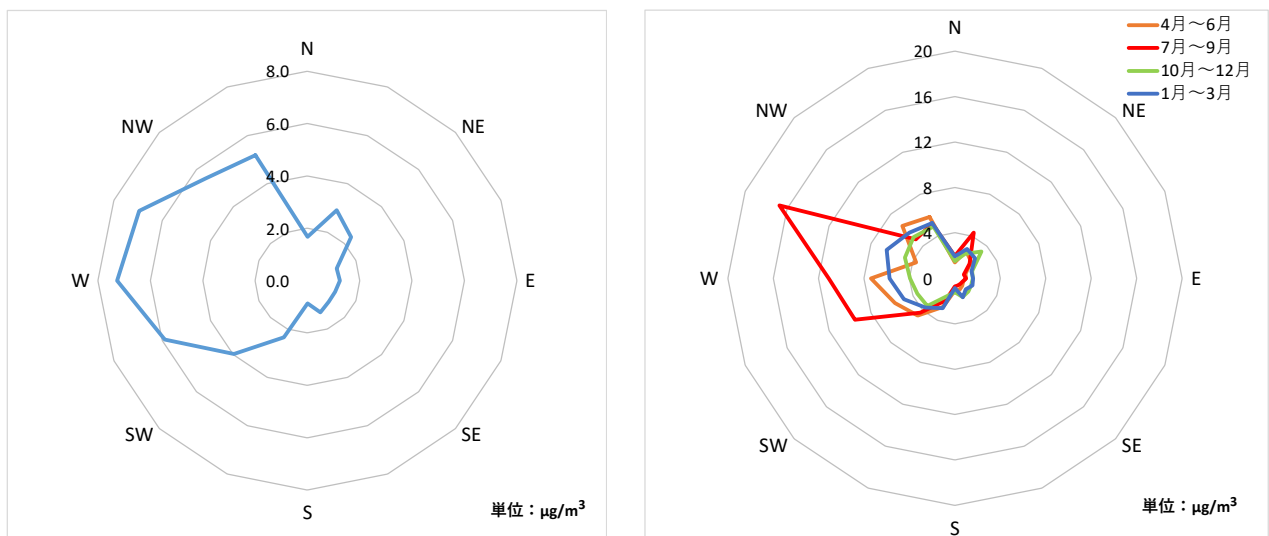


図3 風向別平均濃度（左：通年平均，右：3か月ごとの平均）

## 6 光化学オキシダント (Ox) 濃度と最大オゾン生成濃度の傾向

当センターが位置する市原市については、夏季に Ox 濃度が高くなり、光化学スモッグ注意報が多く発令される地域である。連続測定用のデータを用いて、最大オゾン生成濃度を計算し、市原岩崎西一般環境大気測定局で測定を行っている Ox 濃度との関係について確認した。

### 6・1 日平均値の推移

図 4 に、最大オゾン生成濃度の 4～10 月の日平均値の推移を示す。なお、測定した物質を 6 種類（アルカン、アルケン、芳香族、ハロゲン化合物、フロン類、他）に分類し表示している。

最大オゾン生成濃度については、4～5 月にも時折高い値が観測されているが、概ね 6～7 月に高い日が多く、日によってばらつきが見られ、 $1,000\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$  を超えるような高濃度も観測された。8 月になると徐々に濃度は下がり、9 月以降は概ね  $200\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$  以下の日が多かった。

成分を見ると、アルカン及びアルケンが大部分を占めている日が多く、局所的に高い日はアルカンの割合が多い傾向が確認された。具体的な物質としては、n-ペンタンや i-ペンタンが非常に高濃度で観測され、9 月以降はアルケンの割合が多い日が多かった。

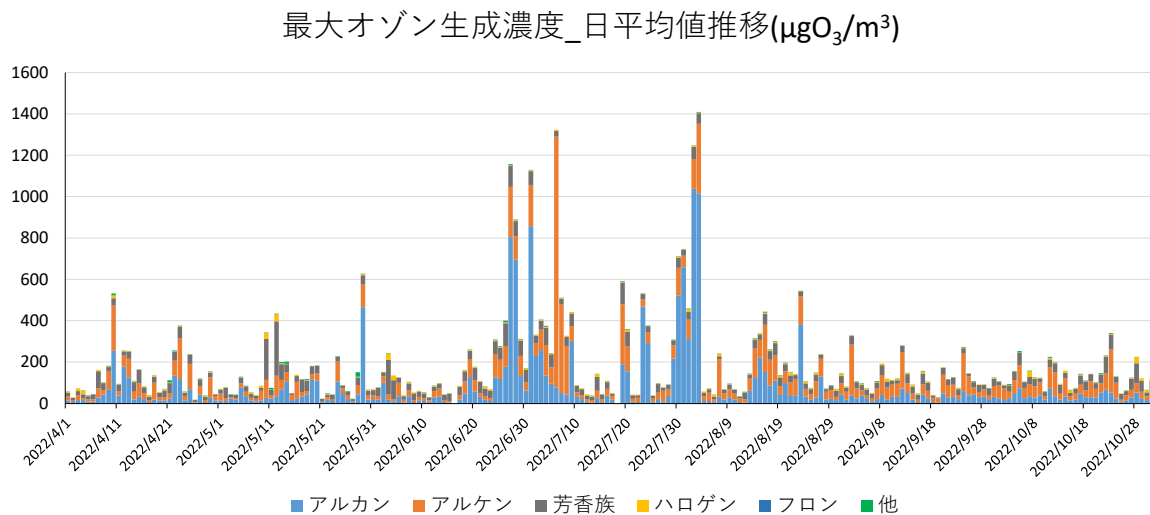


図 4 最大オゾン生成濃度の日平均値推移

### 6・2 各月、各時間による濃度推移

図 5 に、各月、各時間に分けた Ox 濃度と最大オゾン生成濃度の箱ひげ図、各時間の平均値を結んだ平均線及び最大オゾン生成濃度の構成比を示す。なお、四分位範囲の 1.5 倍を上限（下限）とし、それより大きい（小さい）値については、箱ひげ図には表示していない。

Ox の平均値については、4 月及び 5 月は 7 時頃から濃度上昇が始まり、13～15 時頃にピークを迎え、その後減少する傾向となっていた。しかし、6～8 月については、4 月及び 5 月に比べ 11 時以降の四分位範囲が大きく、濃度のばらつきが大きくなっていた。9 月及び 10 月になると、四分位範囲も 4 月及び 5 月と同程度の大きさとなり、濃度のばらつきも小さくなっていた。また、平均値では、6～8 月の 11～15 時よりも、4 月及び 5 月の同時間帯の方が高くなっていた。

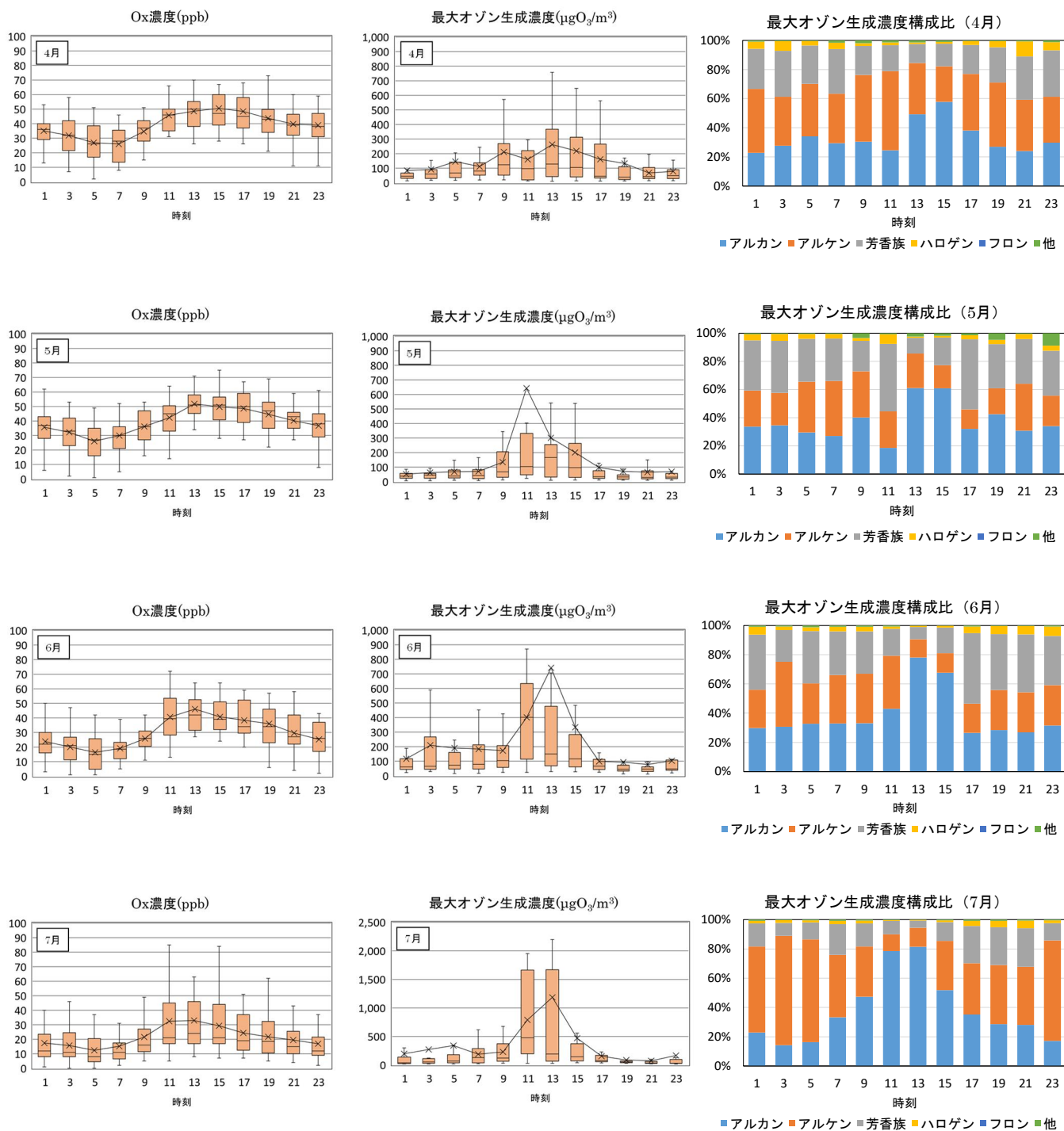
最大オゾン生成濃度について、4 月及び 5 月の 75%値を見ると、9 時以降高くなり、11 時及び 13 時に、 $300\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$  程度まで上昇し、その後 19 時頃には濃度が下がるなど、Ox 濃度の推移と似たような傾向となっていた。なお、5 月の 11 時に平均値が高くなっているが、これは極端な高濃度が確認されたことにより平均値が押し上げられたためである。

6 月及び 7 月は、11 時及び 13 時に 75%値が急に高くなり、四分位範囲もほかの時間に比べ大きくなって

おり、濃度のばらつきが大きかったことがわかる。構成比を見るとアルカンの割合が多くなっており、具体的な物質としては、n-ペンタンやi-ペンタンが高濃度で観測された。

8月は、4月及び5月と比較し1~7時の75%値が高くなっていましたが、概ねの傾向は類似していた。

9月及び10月は、他月と比べ四分位範囲が小さく、大きな濃度変化等は見られなかった。構成比を見ると、他月は、11~15時にアルカン類の割合が増加する傾向にあるが、9月及び10月は、その割合の増加は小さく、構成比の変動も小さかった。





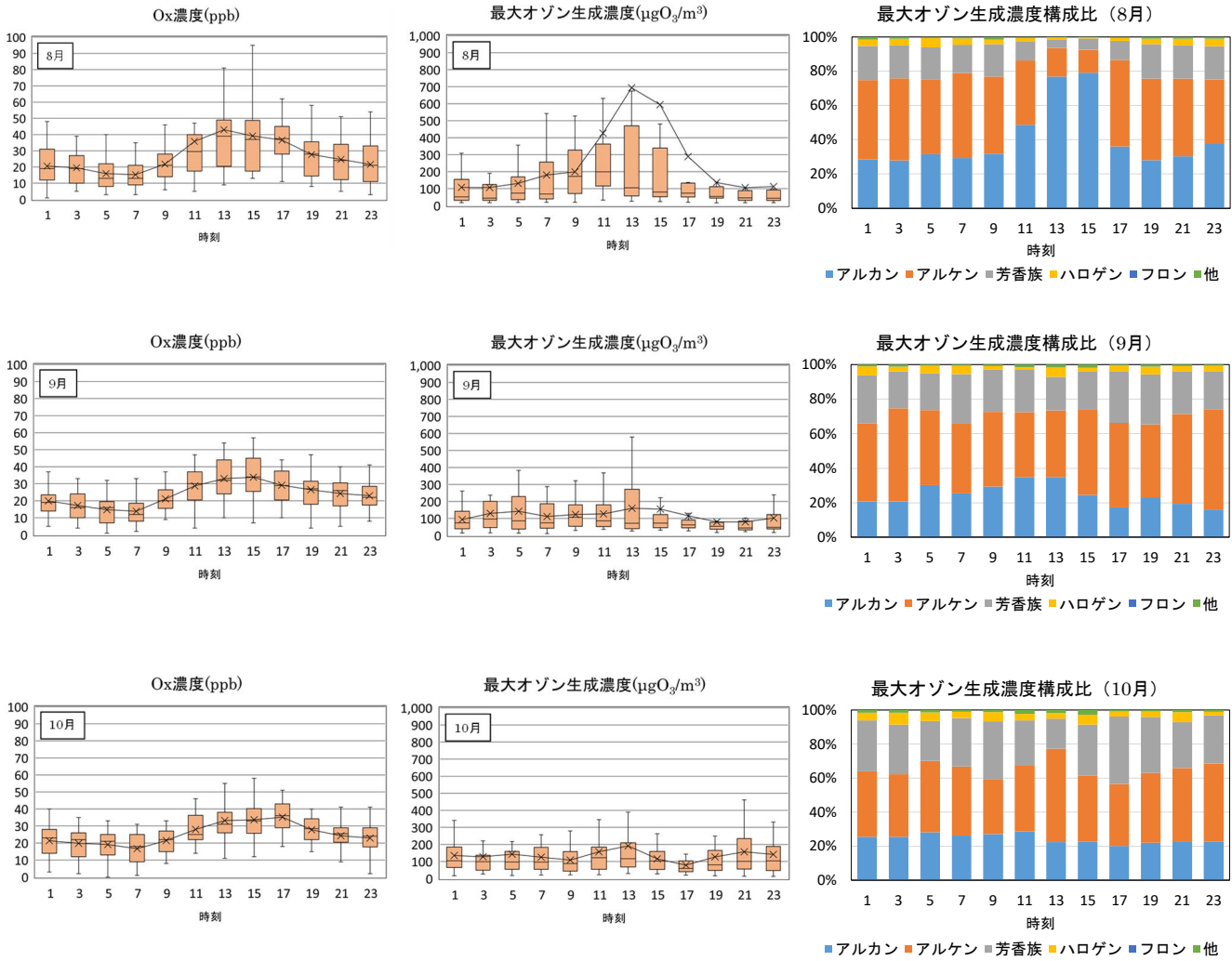


図5 最大オゾン生成濃度及びOxの月別濃度分布

引用文献

- 1) Carter, W.P.L.: Updated Maximum Incremental Reactivity Scale And Hydrocarbon Bin Reactivities For Regulatory Applications. California Air Resources Board Contract, 07-339 (2010).