

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 押尾秀 根本創紀

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、2023 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

調査地点：市原市岩崎西（当センター敷地内）

調査期間：2023 年 4 月から 2023 年 7 月まで（機器の不調等のため、8 月以降は欠測）

2・2 測定対象物質

2023 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。

2・3 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 trapC + 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°C に設定した。分離カラムは、CP-Sil 5CB（60 m × 0.32 mm I.D.、df = 5.0 μm ）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 製、MD-050-48S-2）を用いた。

また、試料は1時間採取（捕集量：1.02 L）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。

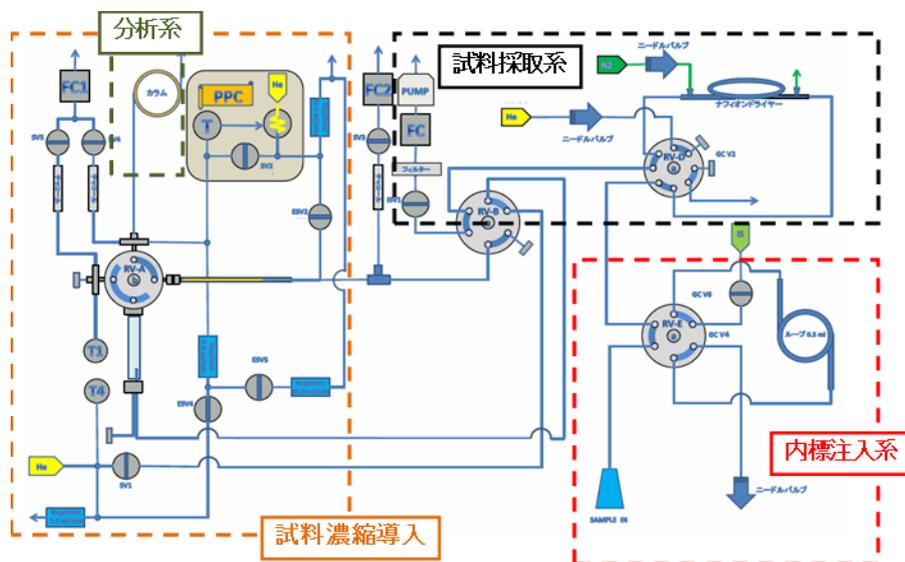


図1 VOC 自動連続測定装置の流路図

3 方法

はじめに、VOC 自動連続測定装置で得られた各物質の濃度（以下「時間値データ」という。）を用い、各物質の月別平均値等を算出した。環境基準及び指針値は、年平均値と比較するものであるが、参考までに月別平均値等と比較し、濃度傾向を確認した。

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、月ごとの時間値データの濃度分布及び経月変化を確認した。特に高濃度が観測されるベンゼンは、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¹⁾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 結果

4・1 各物質の月別平均値及び調査期間平均値

時間値データを使用し、各物質の月ごとの平均値（以下「月別平均値」という。）及び調査期間全体の平均値（以下「調査期間平均値」という。）を算出した。

4・1・1 有害大気汚染物質及びフロン類

表1に、2023年度における有害大気汚染物質及びフロン類の月別平均値と調査期間平均値を示す。環境基準が定められている4物質のうち、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。ベンゼンは、時間値データで3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ をたびたび超過しており、7月の平均値も3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い状況であった。指針値が定められている6物質は、いずれの月でも指針値を下回っていた。

表1 月別平均値及び調査期間平均値（有害大気汚染物質及びフロン類）^(注1) 単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	物質名	4月	5月	6月	7月	調査期間 平均値	優先取組 物質	環境基準	指針値	
		平均値	平均値	平均値	平均値					
有害 炭化 水素	アルケン 1,3-ブタジエン	0.50	0.37	0.38	0.60	0.46	○		2.5以下	
	アルケン イソプレン	0.059	0.12	0.20	0.51	0.23				
	アルカン n-ヘキサン	4.5	4.5	4.1	24	9.4				
	芳香族 ベンゼン	2.1	1.8	1.6	3.5	2.3	○	3以下		
	芳香族 トルエン	3.7	3.9	3.3	5.3	4.1	○			
	芳香族 エチルベンゼン	1.1	1.3	1.4	1.1	1.2				
	芳香族 p+m-キシレン	0.28	0.32	0.31	0.29	0.30				
	芳香族 o-キシレン	0.18	0.22	0.20	0.19	0.20				
	芳香族 スチレン	0.30	0.34	0.28	0.27	0.30				
	大 気 汚 染 物 質	塩化メチル	1.1	1.6	1.6	1.7	1.5	○		94以下
ブロモメタン		<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.06</u>				
ジクロロメタン		1.3	1.7	1.5	1.3	1.4	○	150以下		
クロロホルム		0.26	0.44	0.29	0.39	0.35	○	18以下		
四塩化炭素		0.57	0.71	0.56	0.47	0.58				
塩化ビニルモノマー		0.44	0.71	0.31	0.52	0.50	○	10以下		
1,1-ジクロロエチレン		0.030	0.066	0.035	0.021	0.038				
1,2-ジクロロエチレン		0.11	0.10	0.07	0.08	0.09				
1,2-ジクロロエタン		0.49	0.30	0.22	0.28	0.32	○	1.6以下		
トリクロロエチレン		0.51	0.47	0.30	0.29	0.39	○	130以下		
フ ロ ン 類	テトラクロロエチレン	0.18	<u>0.14</u>	<u>0.11</u>	<u>0.09</u>	<u>0.13</u>	○	200以下		
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	<u>0.08</u>	<u>0.08</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.08</u>				
	塩化アリル	<u>0.04</u>	<u>0.06</u>	0.57	0.12	0.20				
	1,2-ジクロロプロパン	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>				
	モノクロロベンゼン	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>				
	1,4-ジクロロベンゼン	0.12	0.25	0.33	0.25	0.24				
	他	アクリロニトリル	0.63	0.66	0.62	0.68	0.65	○	2以下	
	フ ロ ン 類	CFC-12	2.2	3.2	3.0	3.2	2.9			
		CFC-11	1.1	1.6	1.4	1.3	1.3			
		CFC-114	0.10	0.17	0.16	0.23	0.17			
CFC-113		0.46	0.66	0.53	0.49	0.54				

(注1) 時間値データ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、各平均値を求めた。この方法により算出した各平均値が、検出下限値未満であった場合は、その値に下線をつけて表示している。

4・1・2 有害大気汚染物質及びフロン類以外の物質

表2に、有害大気汚染物質及びフロン類を除いた34物質の月別平均値及び調査期間平均値を示す。n-ペンタン及びi-ペンタンは、調査期間平均値が20 µg/m³以上と他の物質に比べ高く、特に7月に60 µg/m³以上の高い値が観測された。次いで、n-ブタンの調査期間平均値が12 µg/m³と高く、上記物質と同様に7月に高い値が観測された。

いずれの月においても、芳香族よりアルカン及びアルケンの濃度が高い傾向にあり、アルカンは7月に高い傾向が見られた。

表2 月別平均値及び調査期間平均値（有害大気汚染物質及びフロン類以外の34物質）（注1）

単位：µg/m³

分類	名前	4月	5月	6月	7月	調査期間 平均値	
		平均値	平均値	平均値	平均値		
炭 化 水 素	アルカン i-ブタン	3.8	4.2	4.5	9.9	5.6	
	アルカン n-ブタン	6.6	7.5	6.9	28	12	
	アルケン cis-2-ブテン	0.84	0.58	0.58	0.52	0.62	
	アルケン 1-ブテン	1.8	1.3	2.8	4.5	2.6	
	アルケン trans-2-ブテン	0.48	0.42	0.59	0.37	0.46	
	アルカン n-ペンタン	6.5	8.6	11	64	23	
	アルカン i-ペンタン	7.6	9.9	12	67	25	
	アルケン cis-2-ペンテン	0.053	0.068	0.043	0.15	0.079	
	アルケン trans-2-ペンテン	0.096	0.13	0.10	0.33	0.17	
	アルケン 1-ペンテン	1.3	0.14	<u>0.035</u>	0.14	0.37	
	アルカン 2,3-ジメチルブタン	2.0	2.2	2.4	16	5.8	
	アルカン メチルシクロペンタン	0.71	0.70	0.63	3.2	1.3	
	アルカン 3-メチルペンタン	1.7	1.8	1.8	10	4.0	
	アルカン シクロヘキサン	1.8	1.7	1.9	2.8	2.1	
	アルケン 2-メチル-1-ペンテン	0.79	0.26	0.28	1.6	0.74	
	アルカン 2-メチルヘキサン	0.37	0.37	0.30	1.1	0.55	
	アルカン n-ヘプタン	0.69	0.73	0.79	2.1	1.1	
	アルカン メチルシクロヘキサン	0.33	0.36	0.28	0.63	0.40	
	アルカン 3-メチルヘキサン	0.33	0.33	0.48	1.2	0.58	
	アルカン 3-メチルヘプタン	0.35	0.18	0.30	0.61	0.36	
	アルケン α-ピネン	0.19	0.17	0.28	0.31	0.24	
	アルケン β-ピネン	<u>0.07</u>	<u>0.08</u>	0.18	0.14	0.12	
	芳香族 2-エチルトルエン	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	
	芳香族 n-プロピルベンゼン	<u>0.05</u>	<u>0.06</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	
	芳香族 3-エチルトルエン	0.62	0.15	0.12	0.13	0.25	
	芳香族 4-エチルトルエン	<u>0.09</u>	<u>0.10</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	
	芳香族 1,2,3-トリメチルベンゼン	<u>0.06</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.06</u>	<u>0.07</u>	
	芳香族 1,2,4-トリメチルベンゼン	0.17	0.22	0.22	0.19	0.20	
	芳香族 i-プロピルベンゼン	0.42	0.31	0.34	0.91	0.50	
	芳香族 1,3,5-トリメチルベンゼン	<u>0.09</u>	<u>0.10</u>	0.65	<u>0.09</u>	0.23	
	芳香族 p-ジエチルベンゼン	<u>0.07</u>	<u>0.08</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	
	芳香族 m-ジエチルベンゼン	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	<u>0.05</u>	
	ハロゲン化合物	trans-1,3-ジクロロプロペン	<u>0.10</u>	<u>0.08</u>	<u>0.08</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>
		cis-1,3-ジクロロプロペン	<u>0.08</u>	<u>0.06</u>	<u>0.06</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>

（注1）時間値データ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、各平均値を求めた。この方法により算出した各平均値が、検出下限値未満であった場合は、その値に下線をつけて表示している。

4・2 優先取組物質の濃度推移

優先取組物質の濃度分布及びその経月変化を確認するため、月ごとに観測された時間値データの最小値、最大値及び四分位数並びに各月の平均値を結んだ平均線を、図 2-1 及び 2-2 に示す。ただし、四分位範囲の 1.5 倍を上下限とし、それを超える値は、図には表示していない。

なお、四分位範囲が表示されていない物質もあるが、これは、検出下限値以下の低濃度の割合が多く、各四分位数が同値となっているためである。

4・2・1 環境基準が設定されている物質（4 物質）

ベンゼンは、7月の平均値が環境基準に相当する $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を上回っていた。当該月は、他月と比較し、中央値に大きな差はないが、75%値が高くなっていた。これは、低濃度も他月と同様に観測されているが、高濃度側へのばらつきが大きくなっていったためである。

他の3物質は、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及びテトラクロロエチレンは、多くの時間で検出下限値未満であった。ジクロロメタンは、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。

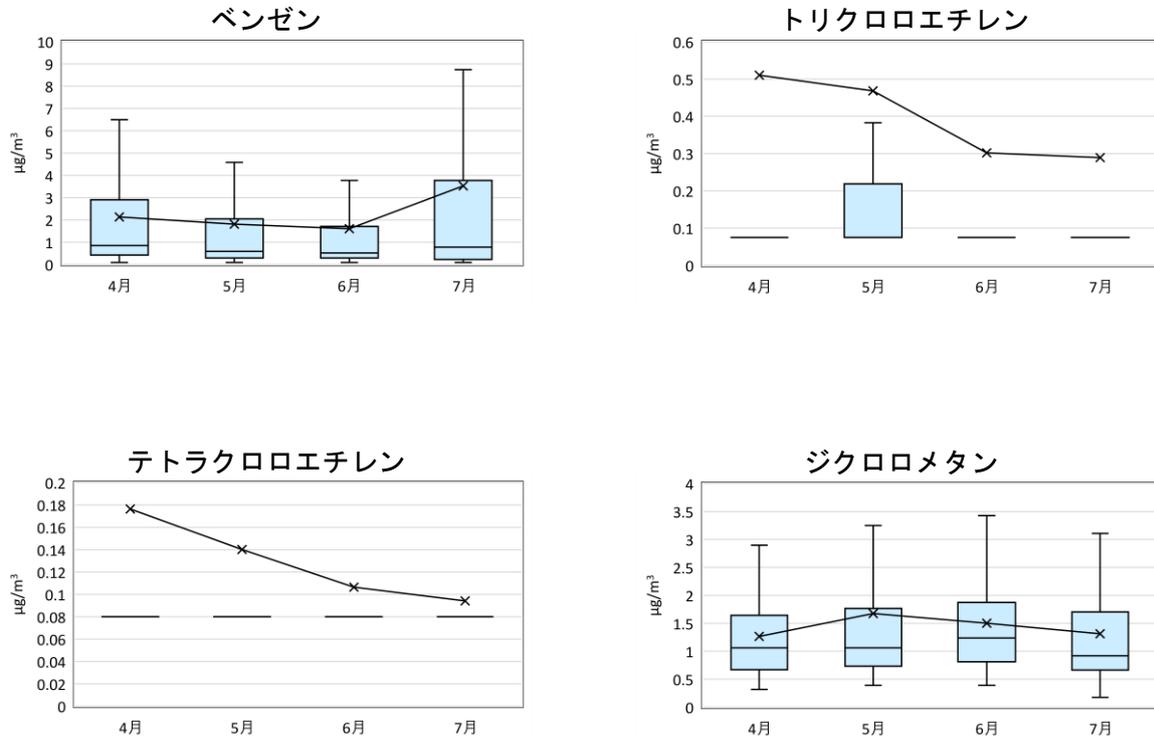


図 2-1 経月変化（環境基準が設定されている物質）

4・2・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、月平均値が指針値を上回る物質はなかった。

アクリロニトリルは、月平均値及び四分位範囲の変化がほとんどなく、各月で安定した濃度が観測されていた。

塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び1,3-ブタジエンは、平均値が75%値を超えている月が多く、これは時折観測される顕著な高濃度により、平均値が押し上げられたためである。

塩化メチルについては、四分位範囲が小さく、濃度は安定していた。

トルエンは、他月と比較し、7月の四分位範囲が広く、月平均値も高くなっていた。なお、いずれの期間も、月平均値が中央値に比較的近いことから、顕著な高濃度による影響は小さかった。

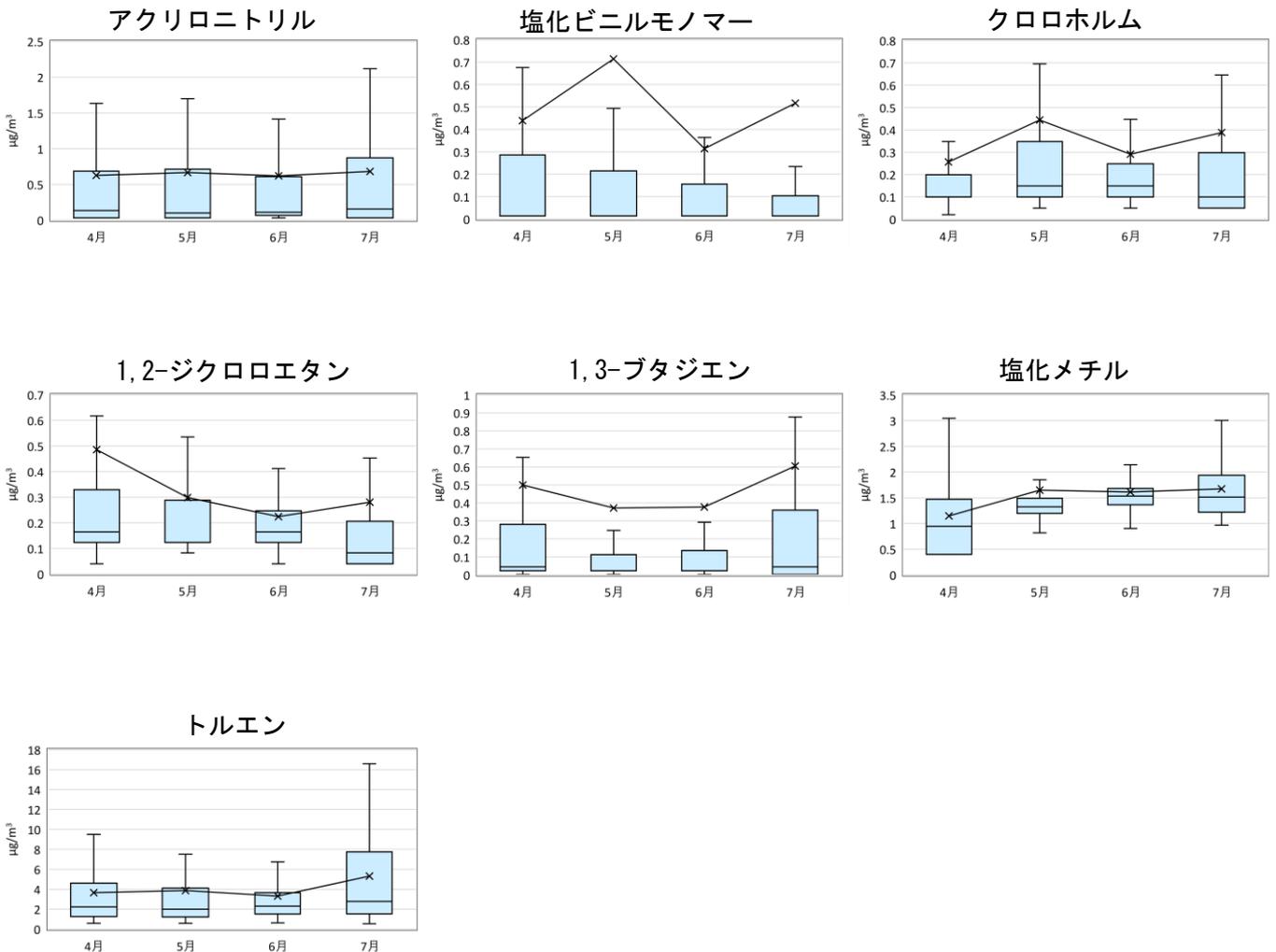


図 2-2 経月変化（指針値が設定されている物質及びトルエン）

4・2・3 風向別平均濃度（ベンゼン）

高濃度が観測されるベンゼンについて、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。算出方法は、時間値データ及び測定時の主風向を使用し、各風向における平均濃度を求めた。図3に、各月別及び調査期間全体（4~7月平均）の風向別平均濃度のグラフを示す。

調査期間全体の風向別平均濃度では、主に西寄り（SW～NNW）の風向で、 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度が観測されていた。特にWSW及びWの風向で、 $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の高濃度が観測されていた。これは、当該方向に位置する臨海部の大規模事業所による影響を受けたものと考えられる。

次に、月別の風向別平均濃度を見ると、7月は、WSW及びWの風向で、 $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超え、顕著な高濃度が観測されていた。これは、全体的に濃度が高かったことに加え、 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度が複数回観測されたためである。5月は、NWの風向で、 $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていた。4月はW、6月はWSWの風向で $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度が観測されていた。

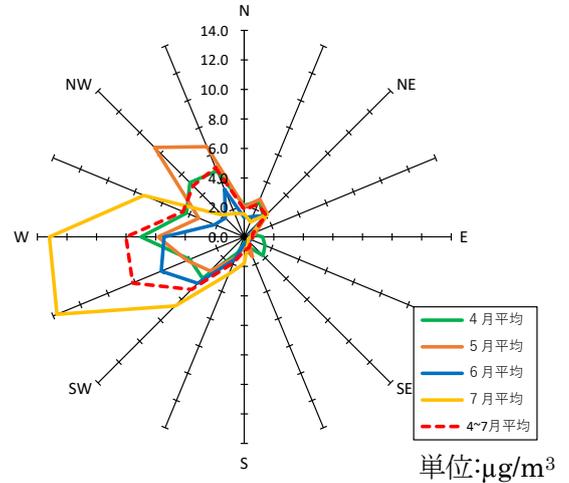


図3 風向別平均濃度

4・3 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。時間値データを用いて、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。

4・3・1 日平均値の推移

図4に、調査期間における最大オゾン生成濃度の日平均値及びOx濃度の日最高値（以下、「Ox日最高濃度」という。）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、その他）に分類し表示している。

最大オゾン生成濃度は、4月、5月及び6月にも時折高い値が観測されているが、概ね7月に高い傾向が見られ、 $1,000 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ を超える高濃度も観測された。

種類を見ると、アルカン及びアルケンが大部分を占めている日が多く、顕著に高い日はアルカンの割合が多い傾向が見られた。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た。

Ox日最高濃度は、5月までは60 ppb程度で推移しているが、6月以降100 ppbを超える高濃度が時折確認された。最大オゾン生成濃度との関係を見ると、5月18日等、最大オゾン生成濃度が高い日に、Ox日最高濃度も同様に高い日が見られた一方、特に類似した傾向が見られない日もあった。

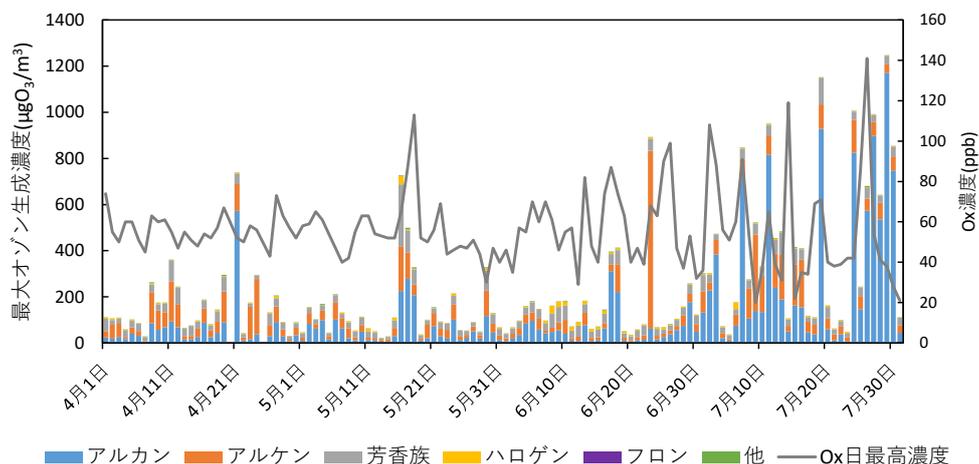


図4 最大オゾン生成濃度の日平均値推移及びOx日最高濃度（市原岩崎西局）

4・3・2 Ox 濃度等の各時間における 1 時間値の濃度分布及びその経時変化

Ox 濃度、最大オゾン生成濃度及び種類別最大オゾン生成濃度の 1 日の中での経時変化を確認するため、月ごとに各時間における Ox 濃度及び最大オゾン生成濃度の 1 時間値の最小値、最大値及び四分位数並びに各時間の平均値を結んだ平均線を図 5 に示す。ただし、四分位範囲の 1.5 倍を上下限とし、それを超える値は、図には表示していない。また、種類別最大オゾン生成濃度は、アルカン、アルケン及び芳香族の 3 種類を示している。

Ox の平均値について、4 月は、7 時から濃度が増加し、17 時にピークを迎え、その後減少した。5 月、6 月及び 7 月は、5 時から濃度が増加し、13 時にピークを迎え、その後減少した。また、4 月、5 月及び 6 月は、ピークを迎えた後、緩やかな濃度減少が見られ、23 時でも 40 ppb 程度の濃度が観測されたが、7 月は他月と比較し濃度減少が速く、23 時で 20 ppb 程度の濃度となった。7 月は、他月と比較し、四分位範囲も 13 時以降は広く、濃度のばらつきが大きかった。

最大オゾン生成濃度について、4 月は平均値が概ね 100 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ から 200 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ までの範囲であり、四分位範囲も時間による変化が、他月と比較してあまり見られなかった。種類別最大オゾン生成濃度を見ると、アルケンが多く時間帯で四分位範囲が広く、平均値も他の種類と比較し高い傾向が見られた。5 月は、13 時の平均値が高く、四分位範囲も他の時間と比較し広がっていた。当該時間は、アルカンが顕著に高くなっていた。6 月は、11 時、13 時及び 15 時の平均値が高く、四分位範囲も他の時間と比較し広がっており、5 月と同様にアルカンが高い傾向が見られた。また、19 時の平均値が高くなっているが、これは 6 月 23 日にアルケンが顕著な高濃度で観測され、それにより平均値が押し上げられたためである。7 月は、13 時及び 15 時の平均値が高くなり、四分位範囲も広く、高濃度側にばらついていた。当該時間は、アルカンが顕著に高くなっており、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。

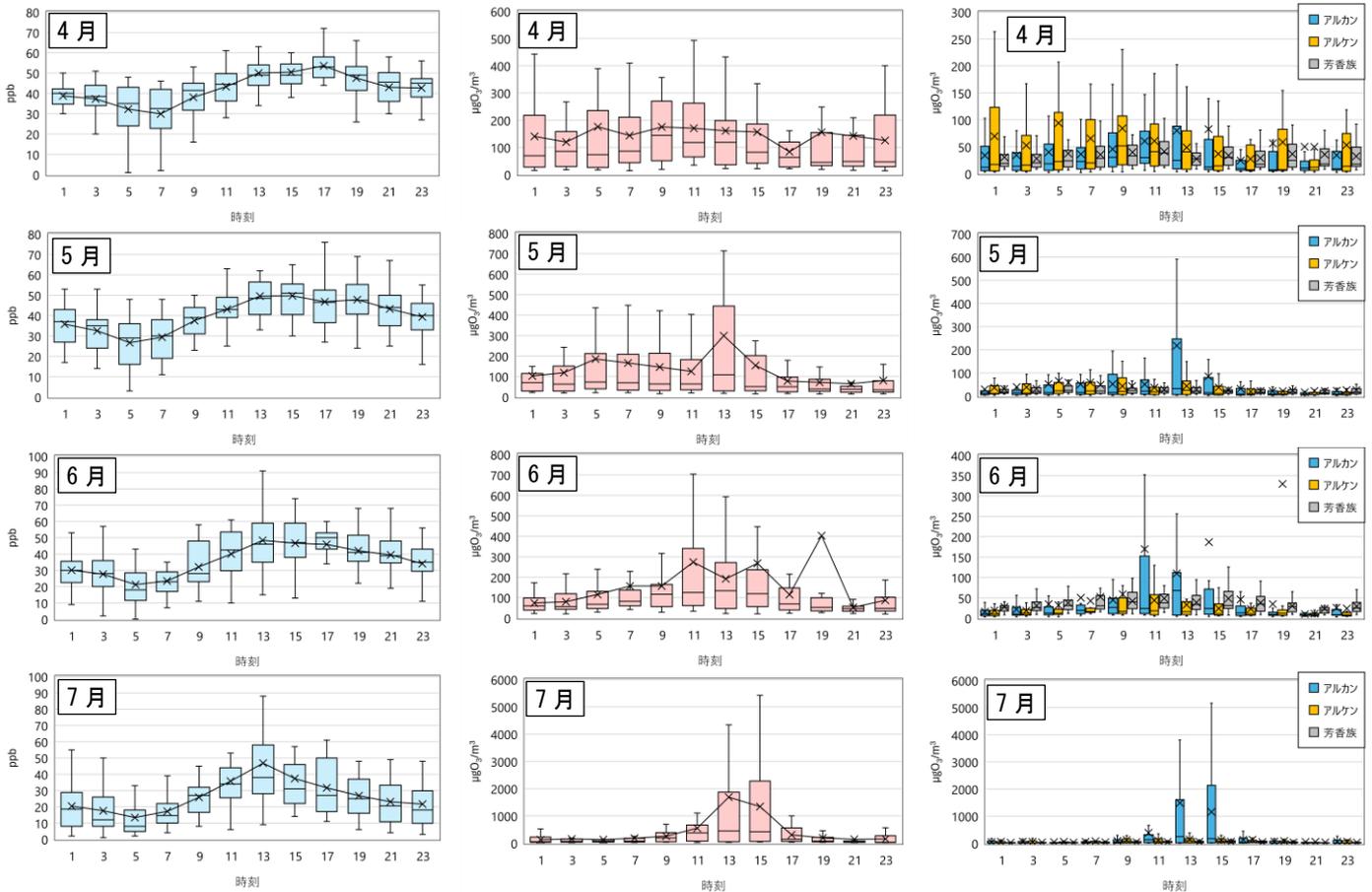


図 5 時間別濃度分布及びその経時変化

(左：Ox 濃度、中：最大オゾン生成濃度、右：種類別最大オゾン生成濃度)

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).