

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

一 市原市岩崎西における測定 一

竹内和俊 中西基晴* 渡邊剛久 内藤季和

(* : 元環境研究センター)

1 目的

千葉県市原市臨海地域におけるベンゼン等の有害大気汚染物質による汚染状況を把握することを目的として、2001年度以降、当センターが構築した自動連続測定装置を用いて連続測定を実施し、発生源の影響等について検討してきた。なお、装置の老朽化に伴い、2014年度には装置の更新を行った。

2 調査方法

2・1 調査期間

2001年4月～2015年3月（2005年1月～2005年7月の間は、別の調査地点での測定を実施した。）

2・2 調査地点

市原市岩崎西（千葉県環境研究センター）

2・3 測定対象物質

今年度は、前年度の56物質に植物由来の影響もある α -ピネン及び β -ピネンを加えて合計58物質とした。この58物質の中には、大気汚染防止法で指定された優先取組物質を含む炭化水素類14物質、ハロ

ゲン化合物24物質及びフロン類4物質が含まれる。また、千葉県が選定した重点管理物質中の24物質、環境庁が示した有害大気汚染物質該当可能性物質のうちの25物質が含まれている。

表1に測定対象物質（青太字：新規物質）を示す。

2・4 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）による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 CarbotrapC+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 5 CB(60mx0.32mmi.d.,df=5.0 μm)を使用し、GC/MSは2005年度からHP5971からHP5973に変更した。

VOCsの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。

大気試料は、2時間間隔で1時間採取（捕集量：1.02L）した後分析した（12試料/1日）。

表1 VOC自動連続測定装置による測定成分

CFC-12	1,1-Dichloroethylene	n-Heptane	n-Propylbenzene
Chloromethane	Dichloromethane	trans-1,3-Dichloropropene	3-Ethyltoluene
CFC-114	3-Chloro-1-propene	cis-1,3-Dichloropropene	4-Ethyl-toluene
i-Butane	CFC-113	Toluene	1,3,5-Trimethylbenzene
Vinylchloride	3-Methylpentane	3-Methylheptane	β-Pinene
1,3-Butadiene	n-Hexane	n-Octane	2-Ethyltoluene
n-Butane	Chloroform	Tetrachloroethylene	n-Decane
Bromomethane	1,2-Dichloroethane	Monochlorobenzene	1,2,4-Trimethylbenzene
1-Butene	1,1,1-Trichloroethane	Ethylbenzene	1,3-Dichlorobenzene
Ethylchloride	Benzene	p+m-Xylene	1,4-Dichlorobenzene
i-Pentane	Tetrachloromethane	o-Xylene	1,2,3-Trimethylbenzene
CFC-11	Cyclohexane	Stylene	1,2-Dichlorobenzene
Acrylonitorile	3-Methylhexane	1,1,2,2-Tetrachloroethane	n-Undecane
n-Pentane	1,2-Dichloropropane	i-Propylbenzene	
Isoprene	Trichloroethylene	α-Pinene	

3 結果と考察

3・1 2014年度の測定結果

2014年度は内部標準ガスの不足のため1月～2月に一部欠測期間が生じたが、概ね順調に連続測定を実施することができ、有効測定時間は3442時間となった。

表2（次頁参照）に、市原市岩崎西における2004～2014年度における主な物質の年平均値、現時点までに観測された最高値（1時間値）及び法的区分等を示す。

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、ベンゼンは昨年度の測定期間が濃度の比較的高くなる秋季～冬季に偏っていた影響から基準値を超過したが、今年度は $2.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり基準値以下となっている。その他の3物質は基準値を遙かに下回る濃度で推移している。また、環境指針値が定められている5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、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン）についても、全て指針値未満であった。

ただし、塩化ビニルモノマー、クロロメタン及びエチルクロライドの3物質で1時間値の過去にない最高値が観測されており、今後とも注意深く濃度の推移を見守る必要がある。

2014年度に1時間値の最高濃度が $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた物質はi-ブタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、n-ブタン、1-ブテン、エチルクロライド、i-ペンタン、n-ペンタン、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサン及びエチルベンゼンの11物質で、2013年度に比べ3物質増加した。なお、上述のようにエチルクロライドの $110\mu\text{g}/\text{m}^3$ は過去にない最高値であった。

3・2 装置の更新及び並行測定結果

3・2・1 装置の更新

装置の老朽化による欠測期間の発生や感度低下に対応するため、2014年度に装置を更新した。新装置の試料採取から分析に至る流路を図1に示す。

装置は全てPerkinElmer製（GC/MS:Clarus SQ8、試料導入装置:TurboMatrix650）となったが、図1に示した流路、試料採取条件、試料導入条件及び分析条件は全て従来の装置（千葉県環境研究所年報1999、p.27～28、vol.31(2000)）の条件を踏襲している。

3-2-2 並行測定結果

ア 並行測定期間

2015年3月17日15時～3月24日7時

なお、3月17日15時～3月20日7時までの間については、旧装置とPerkinElmer製の新装置の

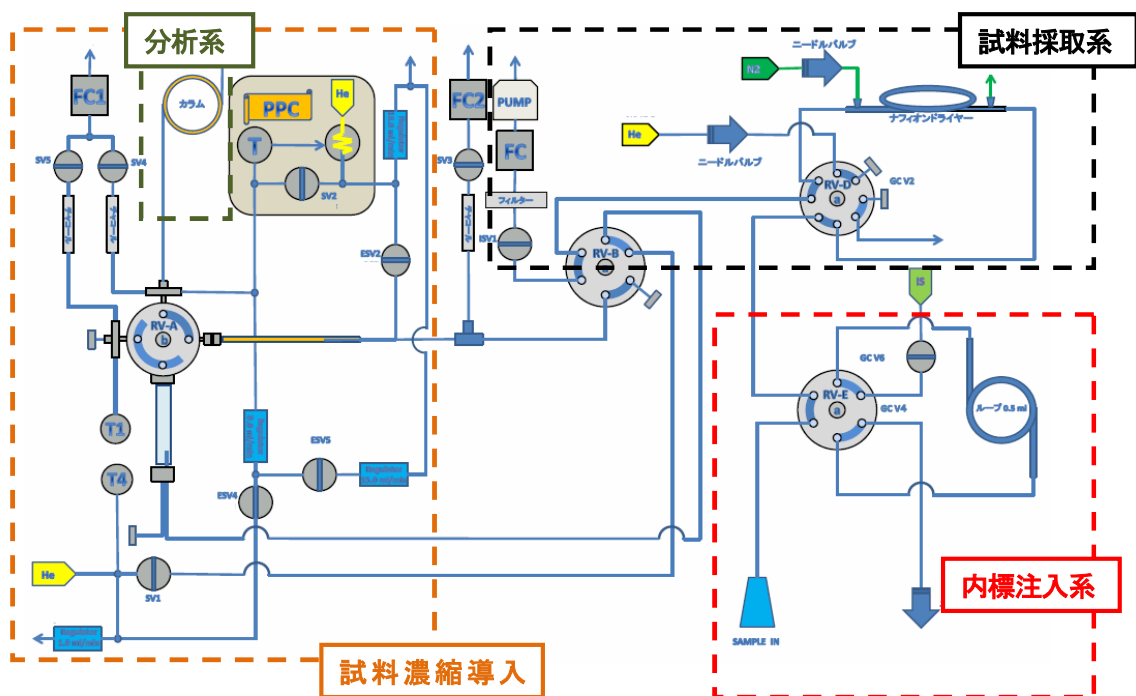


図1 新VOC自動連続測定装置の流路図

表2 2004～2014年度におけるVOCs連続測定結果^{注1)} 単位：μg/m³

分類	区分 ^{注2)}		物質名 (環境基準値または指針 値：単位 μg/m ³)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	最高値 ^{注3)}
	有害	重点		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
炭化水素類	◎	○	ベンゼン (3)	3.3	4.0	3.4	3.0	2.8	2.6	2.6	2.8	2.3	3.1	2.7	140
	◎	○	アクリロニトリル (2)	1.1	2.0	1.8	2.5	1.0	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.2	330
	◎	○	1,3-ブタジエン (2.5)	1.3	1.8	2.5	1.8	1.4	1.2	1.5	1.4	1.3	1.5	1.2	1100
			i-ペンタン	—	—	8.9	7.8	8.2	8.1	14	7.1	9.3	7.0	7.9	1100
			n-ペンタン	—	—	6.8	4.9	6.4	4.9	5.1	5.0	7.4	4.5	5.9	1200
	○	○	n-ヘキサン	8.1	15	11	8.8	9.0	6.9	8.1	5.4	6.1	5.6	5.4	640
	○	○	トルエン	14	15	13	11	11	11	8.4	9.2	6.4	7.7	6.5	430
	○	○	エチルベンゼン	3.2	3.3	3.1	3.0	2.4	2.5	2.4	2.2	1.9	2.3	2.4	230
	○	○	p+m-キシレン	7.5	6.3	4.1	5.3	3.5	2.9	3.8	1.6	1.3	1.7	1.5	330
	○	○	o-キシレン	1.2	1.1	0.72	0.82	0.63	0.63	0.75	0.56	0.42	0.58	0.50	32
	○	○	スチレン	1.6	2.1	1.5	1.0	0.73	1.0	0.86	0.87	0.53	0.80	0.54	210
			4-エチルトルエン	0.39	0.31	0.19	0.23	0.17	0.27	0.32	0.16	0.12	0.16	0.11	33
	○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.29	0.29	0.20	0.17	0.24	0.23	0.31	0.15	0.11	0.17	0.13	39
	○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.1	1.1	0.70	0.75	0.59	0.75	0.79	0.50	0.33	0.59	0.38	51
ハロゲン化合物	◎	○	トリクロロエチレン (200)	1.1	1.4	1.0	0.93	0.82	0.59	0.85	0.55	0.42	0.50	0.48	170
	◎	○	テトラクロロエチレン (200)	0.40	0.43	0.34	0.25	0.19	0.17	0.41	0.23	0.16	0.15	0.15	48
	◎	○	ジクロロメタン (150)	2.3	2.3	1.9	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.2	1.2	1.3	250
	◎	○	塩化ビニルモノマー (10)	1.1	1.3	1.1	1.2	1.0	0.57	0.77	0.71	0.56	1.2	0.97	540
	◎	○	クロロホルム (18)	0.79	1.7	1.0	0.46	0.48	0.89	0.46	0.33	0.36	0.36	0.41	280
	◎	○	1,2-ジクロロエタン (1.6)	0.93	1.2	0.87	1.4	0.73	0.56	1.1	0.44	0.50	0.55	0.85	750
	○	○	クロロメタン	1.5	1.6	1.5	1.8	1.4	1.9	2.3	1.5	1.4	1.5	1.5	82
	○	○	塩化アリル	0.06	0.11	0.06	0.02	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.01	0.01	0.02	13
	○	○	エチルクロライド	0.16	0.13	0.13	0.09	0.07	<0.1	<0.1	0.16	0.11	0.15	0.17	110
	○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.05	0.04	0.04	—	0.02	0.13	—	—	0.02	0.02	0.02	14
	○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.17	0.16	0.15	0.09	0.12	0.06	0.06	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	6.1
		○	四塩化炭素	1.1	1.2	1.2	1.8	1.2	0.64	1.1	0.59	0.52	0.63	0.70	150
	○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.05	0.07	0.07	6.5
	○	○	モノクロロベンゼン	0.07	0.08	0.05	0.13	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.03	0.04	0.04	5.9
○	○	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.04	0.05	0.05	3.1	
○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.65	0.52	0.36	0.36	0.24	0.42	0.43	0.23	0.25	0.25	0.20	14	
フロン類			CFC-114	0.17	0.19	0.19	0.26	0.13	0.21	0.22	0.20	0.13	0.15	0.15	27
		○	CFC-11	1.7	2.2	2.1	2.8	1.8	1.6	2.3	1.7	1.5	1.5	1.5	26
		○	CFC-113	0.75	0.81	0.80	0.88	0.72	0.68	0.77	0.68	0.62	0.63	0.64	60

□：環境基準値もしくは環境指針値超過

注1) 2005年度の測定期間：2005/8/1～2006/3/31 2010年度の測定期間：2010/4/1～2011/1/31
 2011年度の測定期間：2011/9/2～2012/3/30 2012年度の測定期間：2012/4/2～2012/12/25
 2013年度の測定期間：2013/9/1～2014/3/31

注2) 区分の有害：○；有害大気汚染物質リスト(248物質)に含まれる物質，◎；リスト中の優先取組物質，
 重点：○；千葉県重点管理物質該当物質

注3) 最高値は、現時点までに観測された1時間値の最高濃度

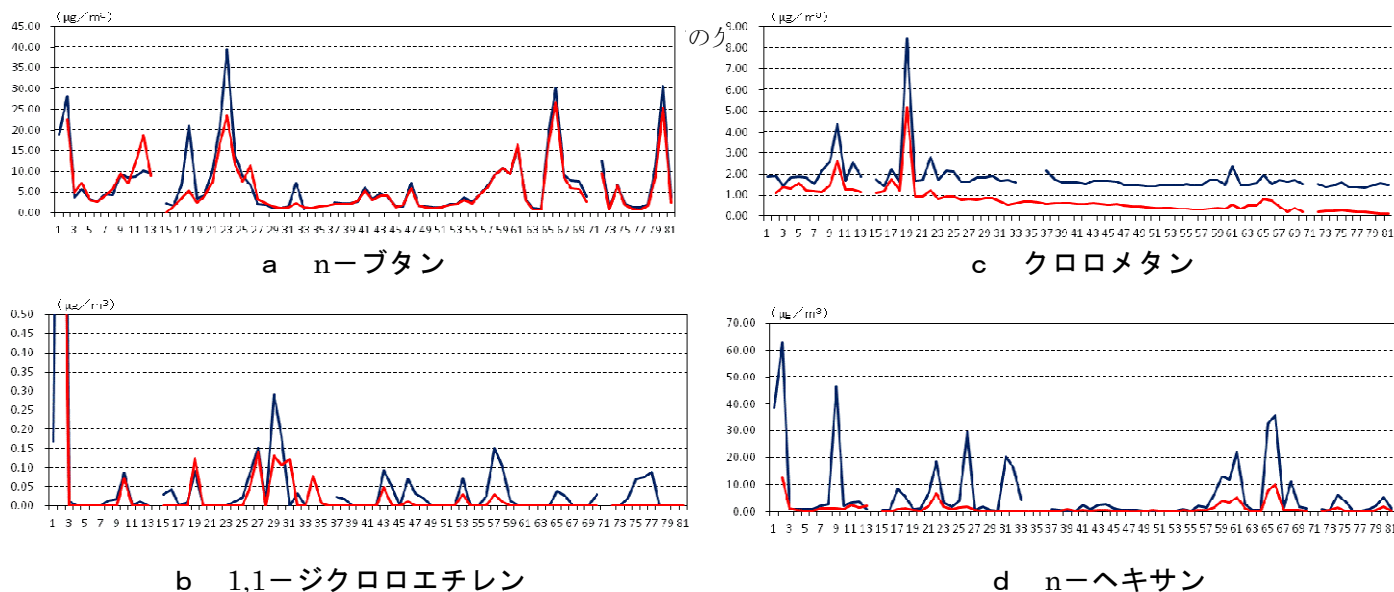


図2 並行測定における濃度推移の典型例等（青線：旧装置，赤線：新装置）

試料採取時刻に約30分のずれがあった。

イ 測定方法等

旧装置及び新装置とも連続測定モードで並行測定を実施した。なお、並行測定期間中に旧装置は2回、新装置は3回の標準ガス測定を実施し、標準物質と内標の感度比の変化を基に表1に示した測定対象物質の濃度を求めた。

ただし、旧装置のクロマトグラムについては全物質のピークをチェックし、通常の大気中濃度では装置のピーク検出機能で検出できないピークを目視で検出したが、新装置ではピークの自動検出・定量機能のみで検出、定量を行っている。

ウ 並行測定によるVOC濃度測定結果

並行測定によるVOC濃度測定結果として旧装置(青線)及び新装置(赤線)による測定対象VOC濃度の推移の代表例として4例を図2に示す。

図2aはn-ブタンの例であるが、多くの物質で同様の結果が得られた。すなわち、試料採取時刻にずれのあった前半はやや濃度の推移に違いが認められるが、後半はほぼ一致した濃度の推移を示しているもので、58物質中37物質でこうした結果が得られた。

図2bは1,1-ジクロロエチレンの例であるが、この例では高濃度時には概ね一致した濃度が得られているが、ピーク面積の小さい低濃度時に新装置では殆ど検出されていない。これは、新装置

のピーク検出、定量を自動でのみで行っているため、目視での検出作業を行えば、旧装置とほぼ同様の結果が得られると考えられる。こうした例は、58物質中13物質が該当していた。

図2cはクロロメタンの例であるが、この例では濃度の変化傾向は一致するものの、旧装置に比べて新装置の濃度が低く測定されており、クロロメタンのほかCFC-12, CFC-114, CFC-11, ジクロロメタン, CFC-113, クロロホルムなどフロン類や低分子量のハロゲン化合物の計7物質が該当していた。これは、これらの物質の新装置による3回目の標準ガス測定で標準物質と内標の感度比が他の物質に比べてかなり大きくなったためと判断された。この原因としては、これらの物質に対する新装置の感度変化特性の影響が考えられるため、今後、新装置の感度変化と測定値の状況に注視する必要がある。

図2dはn-ヘキサンの例であるが、図2aと比べると濃度の推移はほぼ同様であるが、新装置では図2cと同様に明らかに低い傾向を示している。n-ヘキサンの前後に溶出する3-メチルペンタンやクロロホルムについても、図2aと比べると新装置で濃度が低い傾向が認められ、原因は特定できないがリテンションタイム、測定マス、標準物質測定等の影響と思われる。今後、測定値の状況に注視する予定である。