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
ー　市原市岩崎西における測定　ー

竹内和俊　渡邉剛久　内藤季和

１　目的

千葉県市原市臨海地域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）の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，2014 年度に装置の更新を行い，2015 年度から新 VOC 連続測定装置での測定を開始したため，新装置の測定値の傾向や問題点について検討した。

２　調査方法

２・１　調査期間

2001 年 4 月～2016 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 Carbosieve SⅢ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 5 CB(60mx0.32mmφ　df=5.0μm）を使用し,GC／MS は2015年度から Perkin Elmer 製 Clarus SQ8を使用した。また，VOCs の分析感度に影響を及ぼす大気試料中の水分の除去には Nafion ドライヤー(PermaPure inc., MD－050－48S－2)を用いた。

なお，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）。

新 VOC 連続測定装置の流路図を図 1 に示す。

３　結果と考察

３・１　2015 年度の測定結果

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	βPinene
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	αPinene	

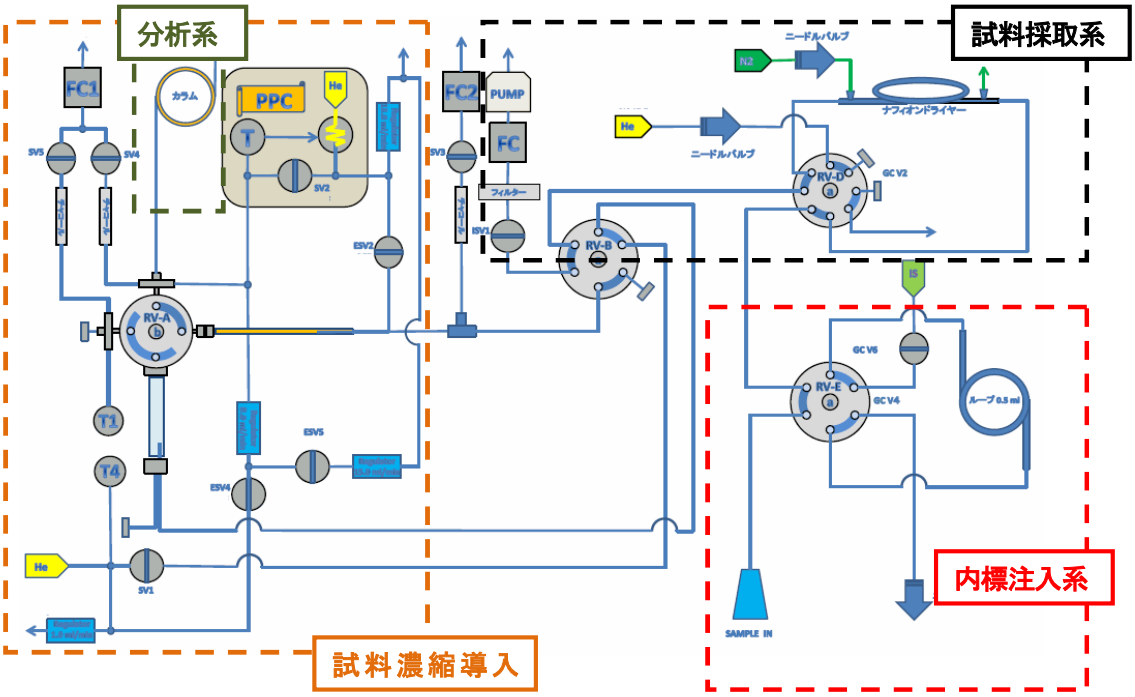

図１　　新 VOC 自動連続測定装置の流路図

装置が更新されたことなどから，2015 年度には幾つかのトラブルが生じたが，測定は比較的順調に実施することができ，有効測定時間は3846時間となった。表２（次頁参照）に，市原市岩崎西における 2005～2015 年度における主な物質の年平均値とこれ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，ベンゼンを除く 3 物質は基準値を遙かに下回る濃度で推移している。一方，ベンゼンの年平均値は 2.9μg／m³ で，基準値を下回っているが比較的高い値となっており注意を要する。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，2015 年度には i−ペンタン，n−ペンタン及びトルエンの 3 物質で 1 時間値の過去にない最高値が観測されている。このうち，ペンタン類については 1000μg／m³を超える濃度がそれぞれ 4 時間観測されており，そうした高濃度発生の結果，年平均値も観測を開始してから最も高い値となっており，今後とも注意深く濃度の推移を見守る予定である。

2015 年度に 1 時間値の最高濃度が 100μg／m³ 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，i−ペンタン，アクリロニトリル，n−ペンタン，3−メチルペンタン，n−ヘキサン，シクロヘキサン及びトルエンの 11 物質で，超過物質は全く同じではないものの 2014 年度と同じ 11 物質で，比較的多い状況にあった。

３・２　装置の更新による問題点等

３・２・１　装置の更新による問題点

2015 年度 1 年間における内部標準物質のペンタン−d12 の面積値の推移を図 2 に示す。なお，図の横軸は分析ファイル名であり，「16」は年，英 3 文字は英語表記の月の略語，３桁の数値はファイル番号を示している。

図 2 から，面積値が急上昇している部分は GC／MS のイオン源の感度が低下して交換を行ったことを意味している。図から分かるように，５月～９月に掛けて頻繁にイオン源の交換を行わざるをえない状況となったが，９月の始めに解消している。これは，Nafion ドライヤーの乾燥用気体の発生装置 N_2 Generator（AT2NP-CB，(株)エアーテック製）のメンテナンスにより解消したもので，何らかの物質が N_2 Generator から発生し，Nafion ドライヤーを経由して分析系内に

表２　2005～2015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)] 有害	区分[注2)] 重点	物質名（環境基準値または指針値：単位 μg/m³）	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	最高値[注3)]
炭化水素類	◎	○	ベンゼン（3）	**4.0**	**3.4**	**3.0**	2.8	2.6	2.6	2.8	2.3	**3.1**	2.7	2.9	140
	◎	○	アクリロニトリル（2）	**2.0**	1.8	**2.5**	1.0	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.2	0.99	330
	◎	○	1,3-ブタジエン（2.5）	1.8	**2.5**	1.8	1.4	1.2	1.5	1.4	1.3	1.5	1.2	1.0	1100
			i-ペンタン	－	8.9	7.8	8.2	8.1	14	7.1	9.3	7.0	7.9	11	**1300**
			n-ペンタン	－	6.8	4.9	6.4	4.9	5.1	5.0	7.4	4.5	5.9	8.5	**1300**
	○	○	n-ヘキサン	15	11	8.8	9.0	6.9	8.1	5.4	6.1	5.6	5.4	2.1	640
	◎	○	トルエン	15	13	11	11	11	8.4	9.2	6.4	7.7	6.5	6.7	**1100**
	○	○	エチルベンゼン	3.3	3.1	3.0	2.4	2.5	2.4	2.2	1.9	2.3	2.4	2.0	230
	○	○	p+m-キシレン	6.3	4.1	5.3	3.5	2.9	3.8	1.6	1.3	1.7	1.5	1.1	330
	○	○	o-キシレン	1.1	0.72	0.82	0.63	0.63	0.75	0.56	0.42	0.58	0.50	0.35	32
	○	○	スチレン	2.1	1.5	1.0	0.73	1.0	0.86	0.87	0.53	0.80	0.54	0.52	210
			4-エチルトルエン	0.31	0.19	0.23	0.17	0.27	0.32	0.16	0.12	0.16	0.11	0.11	33
	○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.29	0.20	0.17	0.24	0.23	0.31	0.15	0.11	0.17	0.13	0.12	39
	○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.1	0.70	0.75	0.59	0.75	0.79	0.50	0.33	0.59	0.38	0.38	51
ハロゲン化合物	◎	○	トリクロロエチレン（200）	1.4	1.0	0.93	0.82	0.59	0.85	0.55	0.42	0.50	0.48	0.47	170
	◎	○	テトラクロロエチレン（200）	0.43	0.34	0.25	0.19	0.17	0.41	0.23	0.16	0.15	0.15	0.14	48
	◎	○	ジクロロメタン（150）	2.3	1.9	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.2	1.2	1.3	1.2	250
	◎	○	塩化ビニルモノマー（10）	1.3	1.1	1.2	1.0	0.57	0.77	0.71	0.56	1.2	0.97	0.83	540
	◎	○	クロロホルム（18）	1.7	1.0	0.46	0.48	0.89	0.46	0.33	0.36	0.36	0.41	0.39	280
	◎	○	1,2-ジクロロエタン（1.6）	1.2	0.87	1.4	0.73	0.56	1.1	0.44	0.50	0.55	0.85	0.99	750
	◎	○	クロロメタン	1.6	1.5	1.8	1.4	1.9	2.3	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	82
	○	○	塩化アリル	0.11	0.06	0.02	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.01	0.01	0.02	0.19	13
	○		エチルクロライド	0.13	0.13	0.09	0.07	<0.1	<0.1	0.16	0.11	0.15	0.17	0.12	110
	○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.04	0.04	－	0.02	0.13	－	－	0.02	0.02	0.02	0.04	14
	○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.16	0.15	0.09	0.12	0.06	0.06	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	<0.1	6.1
		○	四塩化炭素	1.2	1.2	1.8	1.2	0.64	1.1	0.59	0.52	0.63	0.70	0.74	150
	○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.04	0.03	0.03	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.05	0.07	0.07	0.09	6.5
	○		モノクロロベンゼン	0.08	0.05	0.13	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.03	0.04	0.04	0.03	5.9
	○	○	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.05	0.04	0.05	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.04	0.05	0.05	0.04	3.1
	○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.52	0.36	0.36	0.24	0.42	0.43	0.23	0.25	0.25	0.20	.29	14
フロン類			CFC-114	0.19	0.19	0.26	0.13	0.21	0.22	0.20	0.13	0.15	0.15	0.13	27
		○	CFC-11	2.2	2.1	2.8	1.8	1.6	2.3	1.7	1.5	1.5	1.5	1.8	26
		○	CFC-113	0.81	0.80	0.88	0.72	0.68	0.77	0.68	0.62	0.63	0.64	0.62	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，これまでに観測された１時間値の最高濃度で，太字は今年度に観測された最高値

注４）　二重下線付き平均値は，標準物質の欠乏等により他の標準物質との応答比から求めた推計値

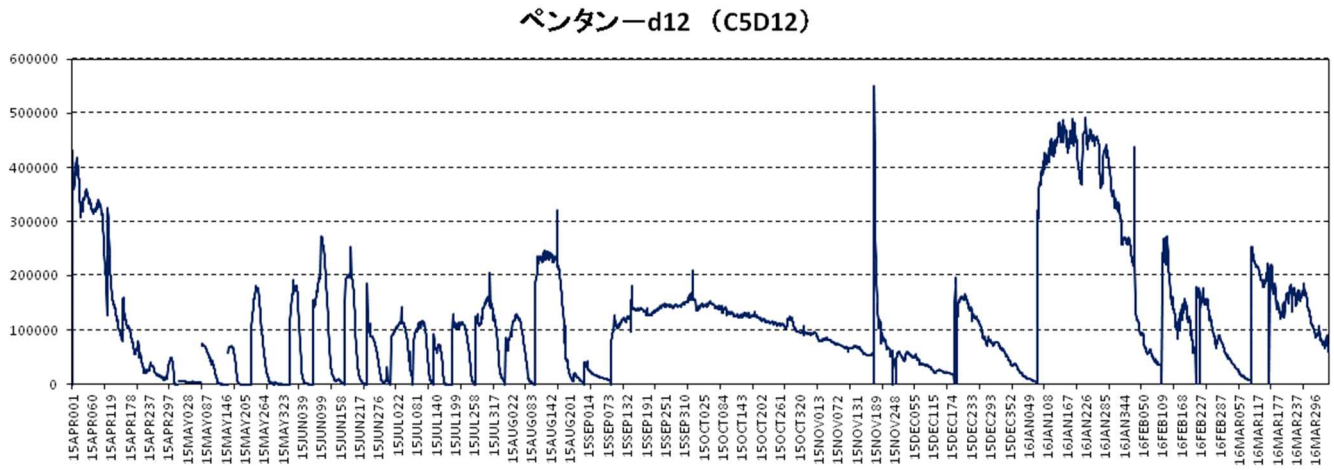

図２　　2015年度における内部標準物質ペンタンーd12の面積値の推移

入り込み汚染をもたらしたことの影響と考えられる。

その後，再度感度の低下傾向が認められたため，２月中旬以降より性能の高いN_2 Generator（AT24NC,(株)エアーテック製）を用いるテストを実施している。

３・２・２　新装置の測定値の傾向と問題点

表２から，旧装置と新装置での年平均値の推移を見ると，塩化アリル（3-Chloro-1-propene）が高濃度となったこと及びn−ヘキサン濃度が２分の１以下になった点が大きく異なっている。そこで，この２物質の2010年度以降の月平均値の推移をそれぞれ図３及び図４に示す。

図３から，塩化アリル月平均値は，装置が更新された後も５月頃まではこれまでと同様の濃度の推移を示しているが，６月以降急上昇した後７月に過去に例のない極めて高い値となり，その後１月までは暫減したが，２月以降再度上昇傾向を示している。この間，GC／MSのキャリブレーション用標準物質のHeptacosafluorotributylamineが漏洩するトラブルもあったが，こうした濃度の推移はN_2 Generatorに起因する影響と一致する点が多く,N_2 Generatorからの汚染の影響を受けた可能性が高いと考えられる。今後の塩化アリルの取扱いについては，その濃度の推移を見た上で判断する予定である。

図４から，n−ヘキサン月平均値は装置の更新後濃度が急激に低下していることが分かる。その後，８月に幾つかの高濃度が観測されたため，８月の月平均値は比較的高い値を示しているが，それでも2010年や2012年の月平均値と比べると低い値となっている。また，昨年度の年報で報告したとおり，装置更新時の並行試験においてもn−ヘキサン濃度は旧装置に比べて低い傾向を示している。したがって，n−ヘキサン濃度の低下は，n−ヘキサン発生源の形態等が変化したものではなく，装置の更新によって濃度が低下したものと判断される。なぜ，n−ヘキサン濃度が旧装置より新装置で低く測定されるのか，その原因については現状では不明であるが，今後の濃度の推移を見極めながら原因の究明を図りたいと考えている。

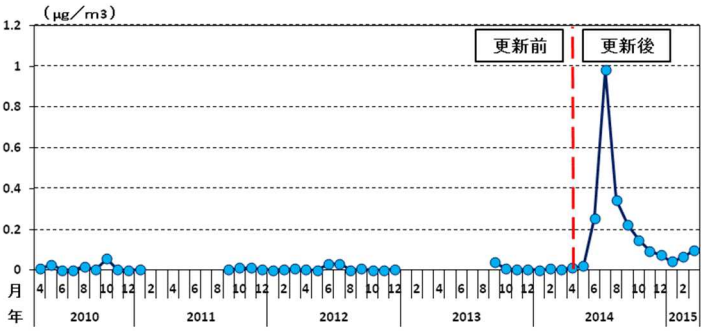

図３　2010～2015年度の塩化アリル月平均値の推移

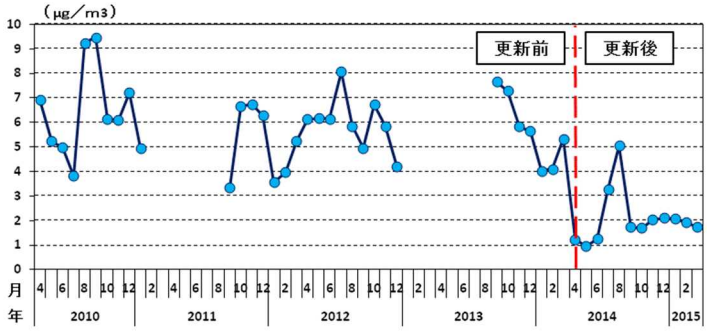

図４　2010～2015年度のn−ヘキサン月平均値の推移

なお，この２物質以外の測定対象物質の濃度の傾向については，表２のとおり大きく変化していない。