

3. 高知県における大気中揮発性有機化合物（VOC）およびフロン類濃度（平成9年－21年度）

桑尾房子*・山下 浩**・佐藤祐二*・西 孝仁*

Monitoring Results of Volatile Organic Compounds (VOC) and Freon in Kochi Prefecture (1997- 2009)

Fusako KUWAO*・Hiroshi YAMASHITA**・Yuji SATO*・Takahito NISHI*

【要旨】 大気中には揮発性有機化合物（VOC）として人の健康に有害な影響を与えるもの（有害大気汚染物質）や光化学オキシダントの生成，あるいは浮遊粒子状物質（SPM）の生成に関与する物質が，またVOCではないがオゾン層を破壊するフロン等の特定物質が存在する．平成9年－21年度にかけて須崎，伊野，安芸の3地点でモニタリング調査として測定してきたこれらの物質について解析した．

Key words: VOC, フロン, 最優先取扱物質, 光化学オキシダント, SPM

1. はじめに

平成9年4月大気汚染防止法が改正され，大気中揮発性有機化合物（VOC）の内ベンゼン等4物質は継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質として環境基準値が，クロロエタン等5物質は健康リスクの低減を図るための指針値が設定された．また浮遊粒子状物質（SPM）及び光化学オキシダントによる大気汚染を防止するため，その原因物質の一つであるVOCの排出および飛散の抑制を図ることを目的に平成16年5月大気汚染防止法が一部改正された．

さらに大気中のフロン等はオゾン層破壊物質としてモントリオール議定書に基づいて規制されている．

このような大気中のVOCおよびフロン等の消長を把握することは健全な環境を保持するために重要である．

高知県ではこれらの物質についてモニタリング調査を平成9年より1回/月実施してきた．今回，これらの結果について解析を加えたので報告する．

2. 調査地点と調査物質および調査期間

2. 1 調査地点

調査地点は須崎市（須崎），いの町（伊野），安芸市（安芸）の3地点（図1）で，都市計画法第8条に定める地域の用途区分では須崎と安芸が未指定又は無指定区域で，伊野が住居専用地域である．表1に3地点周辺の主な事業所の数を示した．



図1 須崎，伊野，安芸の測定地点

表-1 測定地点から1km範囲の事業所数（H22年）

| 地点 | 印刷業 | 塗装業 | ガソリンスタンド | 車修理 | 製紙業 | クリーニング |
|----|-----|-----|----------|-----|-----|--------|
| 須崎 | 2 | 0 | 4 | 4 | 0 | 4 |
| 伊野 | 3 | 0 | 1 | 6 | 15 | 3 |
| 安芸 | 2 | 4 | 4 | 3 | 0 | 5 |

* 高知県環境研究センター

** 幡多福祉保健所

2. 1. 1 須崎

県中西部の須崎市市街地の5階建てビル2階ベランダである。海岸線から北へ約400mに位置する。例年11月～2月はほとんどが北西、西北西の新莊川に沿った山風であるが、春に向かい少しずつ南からの海風が吹きはじめ、6月～8月では南、南南東からの海風が多くなり、冬に向かってまた山風が主流となっていく。そのため北東に位置するセメント工場や須崎港方向からの風は年間をとおして少ない。

2. 1. 2 伊野

県中央部に位置する「いの町」市街地の駐車場の一角である。伊野は海岸線から北へ約12km、仁淀川の左岸に位置している。冬季の仁淀川に沿って吹く山風は西北西から、夏の海風は南南西が主流風になる。仁淀川を挟んで製紙が盛んで、いずれの風向きにしても、いくつかの製紙工場が風上になる。

2. 1. 3 安芸

県中東部の農業の盛んな安芸市市街地の海岸線から約600mに位置する3階建てビルの屋上である。11月～2月は安芸川に沿った山からの北風が主流で、春に向かい少しずつ南からの海風が多くなり、6月～8月で山風、海風が拮抗し、やがて冬に向かって山風が主流となる。

2. 2 測定に用いた標準ガスおよび測定期間

標準ガスはHAPs-J-9（9物質）、T0-14（43物質）、HAPs-J-17（17物質）、HAPs-J-44（44物質）を用い、測定したVOC数は測定時期によって異なる。最も多い時は表2に示した様に44物質であるが、環境基準値と指針値が設定されている優先取組物質の9物質については全期間を通して測定した。

測定は平成9年度から21年度の期間であるが、安芸のみ17年度までである。

3. 測定方法および機器

測定は24時間の大気を採取し、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に準拠した。測定値が検出下限値未満のものは、検出下限値の1/2値として解析した。

濃縮装置とGCMSにはH21年12月まではAutoCan

(GLサイエンス)、Auto mass system II (JEOL) をその後はAeroTower (GLサイエンス)、Jms-Q1000GC Mk II (JEOL) を用いた。

4. 結果および考察

4. 1 環境基準値、指針値が設定されている優先取組物質

有害大気汚染物質の内、優先取組物質について図2にその推移を示す。

近年Benzeneは基準値の1/3レベルに減少した。平成12年1月からのガソリン中Benzene含有率上限値を5 vol%から1 vol%に引き下げる規制による効果で減少を続けている。

殆どの由来が車の排気ガス（特にディーゼル車）である1,3-Butadiene¹⁾も指針値の1/25レベルに減少した。

その他は微増、微減が見られたが、いずれも環境基準値、指針値からかなり低いレベルで推移している。

4. 2 光化学オキシダントの原因物質としてのVOC

ほとんど全てのVOCは大気中の窒素酸化物NOx (NO+NO₂) と混在した状態で紫外線の照射により刺激性のある光化学オキシダント（オゾン、PAN、アルデヒド等の酸化性物質）を生成する^{2,3)}。VOCの各成分ではこのオキシダント生成能が異なり、その生成能の指標としてSAPRC-99のボックスモデル⁴⁾により、日本国内におけるオゾン高濃度日が出現した環境条件・気象条件を用いて求めた日本（関東・関西平均）の最大増加反応MIR (Maximum Incremental Reactivity, MIR = 光化学オキシダント増加量 (mg) ÷ VOC増加量 (mg))^{4,5,6)} が報告されている。

表2に示した44種のVOCのなかで、MIR値の高い1,3,5-Trimethylbenzene (MIR:12.54)、m-,p-Xylene (7.88)、o-Xylene (7.45)、Toluene (4.66) の4 VOCs合計の総検出量に対する比率は須崎、伊野、安芸で35%、60%、35%を占め、光化学オキシダント生成の主体となっている。これら4種VOC濃度の推移と各濃度にそれぞれのMIR値を掛けて求めたVOCのオキシダント生成に寄与する4種類全体に対する比率を図3に示した。

表-2 測定したVOCおよびオゾン保護法に係る特定物質（物質によって調査期間が異なる）

| 物質名 | 適応法令 | | | 化審法* ² (化管法) | オゾン層保護 法* ³ |
|---------------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | 大気汚染防止法 | | | | |
| | 有害大気汚染物質 | | VOCとして測定される可能性が有る物質* ¹ | | |
| 優先取組物質 ◎環境基準値 ●指針値 | 1年平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | |
| Freon 12 | | | | | 特定物質 |
| Freon 114 | | | | | 特定物質 |
| Chloromethane | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| Chloroethene | ● | $10 \geq$ | ○ | 第二監視 | |
| 1,3-Butadiene | ● | $2.5 \geq$ | ○ | 第二監視 | |
| Bromomethane | | | ○ | | 特定物質 |
| Chloroethane | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| Freon 11 | | | | | 特定物質 |
| Freon 113 | | | | | 特定物質 |
| 1,1-Dichloroethylene | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| Allyl chloride | | | ○ | | |
| Dichloromethane | ◎ | $150 \geq$ | ○ | 第二監視 | |
| Acrylonitrile | ● | $2 \geq$ | ○ | | |
| 1,1-Dichloroethane | ○ | | | | |
| cis-1,2-Dichloroethylene | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| Chloroform | ● | $18 \geq$ | ○ | 第二監視 | |
| 1,1,1-Trichloroethane | ○ | | ○ | | 特定物質 |
| Tetrachloromethane | ○ | | ○ | 第二監視 | 特定物質 |
| 1,2-Dichloroethane | ● | $1.6 \geq$ | ○ | 第二監視 | |
| Benzene | ◎ | $3 \geq$ | ○ | | |
| Trichloroethylene | ◎ | $200 \geq$ | ○ | 第二特定 | |
| 1,2-Dichloropropane | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| cis-1,3-Dichloropropene | | | | 第二監視 | |
| Toluene | ○ | | ○ | | |
| trans-1,3-Dichloropropene | | | | 第二監視 | |
| 1,1,2-Trichloroethane | ○ | | ○ | 第二監視 | |
| Tetrachloroethene | ◎ | $200 \geq$ | ○ | 第二特定 | |
| 1,2-Dibromoethane | ○ | | | | |
| Chlorobenzene | ○ | | ○ | | |
| Ethylbenzene | ○ | | ○ | | |
| m,p-Xylene | ○ | | ○ | | |
| o-Xylene | ○ | | ○ | | |
| Styrene | ○ | | ○ | | |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane | ○ | | | | |
| 4-Ethyltoluene | | | ○ | | |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | ○ | | ○ | | |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | ○ | | ○ | (第一指定) | |
| m-Dichlorobenzene | | | | | |
| p-Dichlorobenzene | ○ | | ○ | 第二監視, 第三監視 | |
| Benzyl chloride | | | ○ | | |
| o-Dichlorobenzene | ○ | | ○ | 第二監視, 第三監視 | |
| 1,2,4-Trichlorobenzene | ○ | | | | |
| Hexachlorobutadiene | | | | | |

*1 化学物質ファクトシート(2007年版環境省 環境保健部環境保全課)に記載されていた物質に○を記した。

平成16年改正後の大気汚染防止法では規制対象のVOCとは、大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物で、浮遊粒子状物質及びダイオキシンの生成の原因と成らない物質としてメタンと7種のフロン類を除外物質としている。

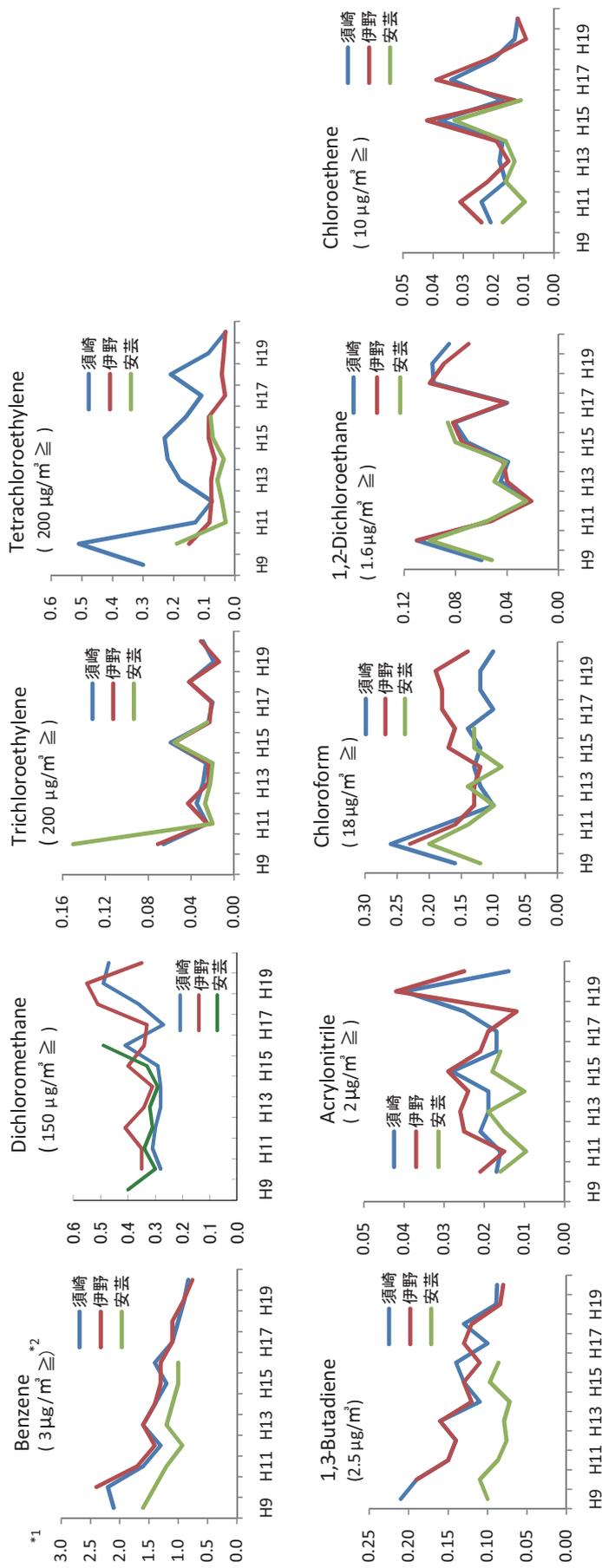
*2 第二監視: 第二種監視化学物質

第三監視: 第三種監視化学物質

第二特定: 第二種特定化学物質

(第一指定): 化管法での第一種指定化学物質

*3 オゾン層保護法: 特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律



* 1: 縦軸は $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 * 2: ()内の数字は環境基準値あるいは指針値

図一 2 優先取組物質の推移（上段：環境基準値が設定、下段：指針値が設定）

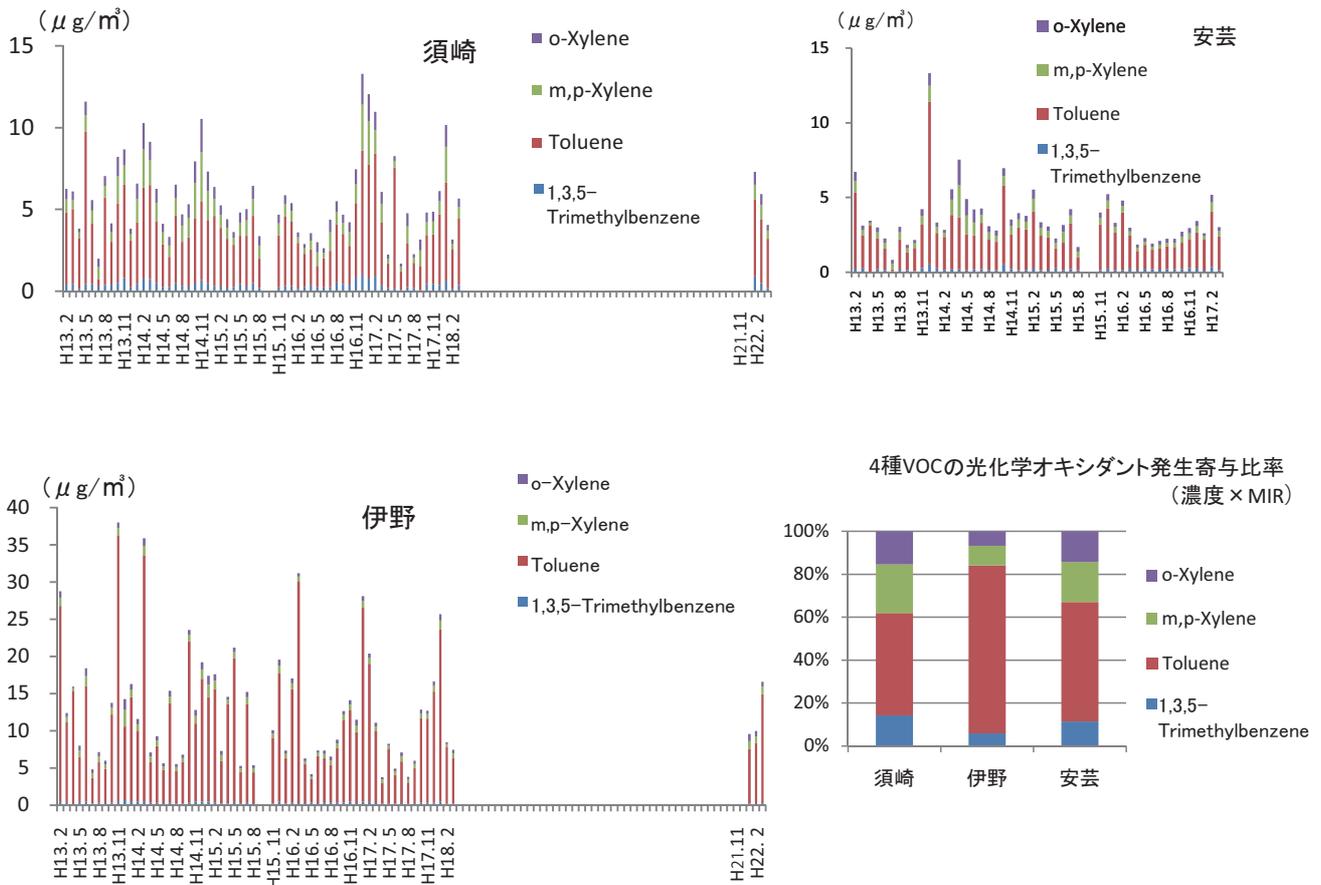


図-3 光化学オキシダントの主な原因となるVOCの濃度推移と寄与比率

光化学オキシダントに強く寄与するVOCの濃度は冬期に高濃度を示した。冬期では混合層高度が低く大気の安定度が増し、紫外線が弱くVOC分解レベルが低いと思われる。またオキシダント生成に寄与するVOCの比率にも地域性がみられた。

光化学オキシダント発生は、今回調査した様なトルエン等の芳香族炭化水素だけが原因になるのではない。東京都の住宅地ではアルコール・エステル類、アルデヒド、アルケン・ピネン、アルカン等も関与しており、芳香族炭化水素はこれら全体の30%程度にすぎない事が報告されている⁷⁾。

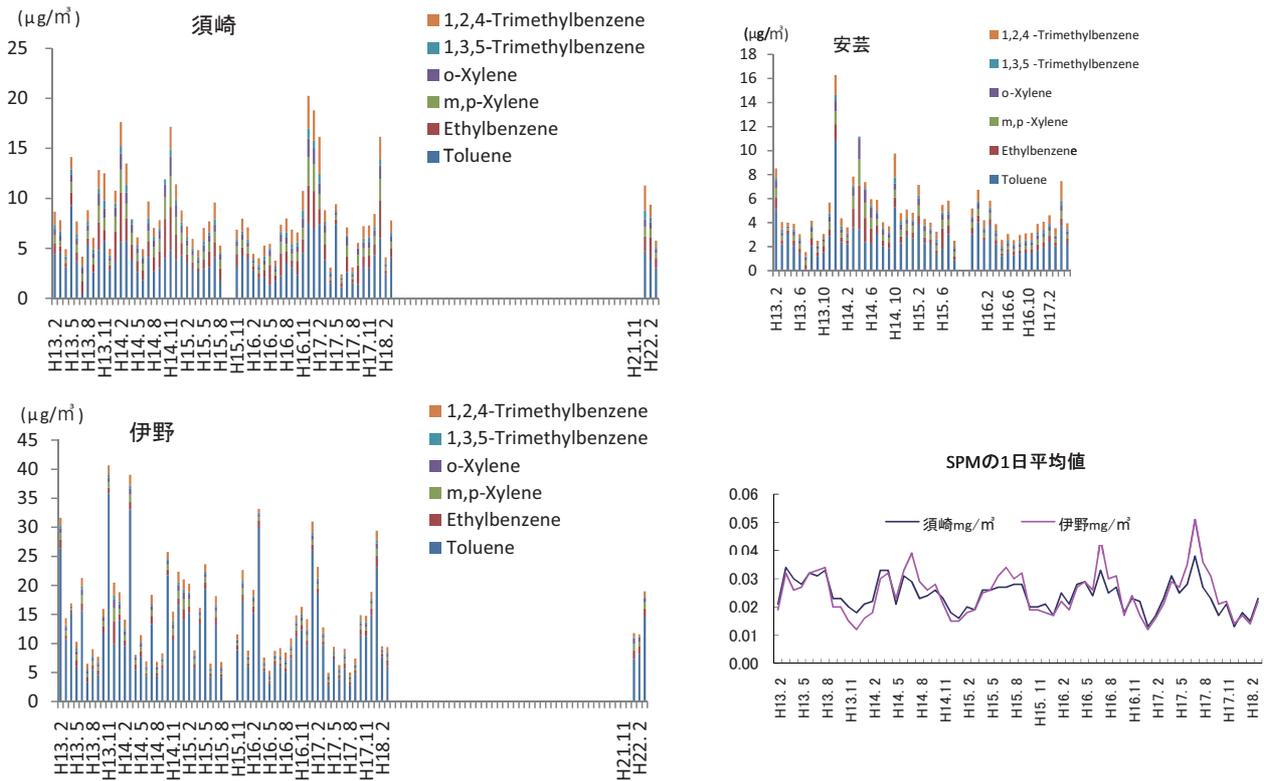
高知県の他の地区での光化学オキシダントの環境基準値を越える時期は越境大気汚染の影響を受ける3月から5月と、気温が上昇し紫外線量が増加する7月から9月である⁸⁾。今回調査の3地点では光化学オキシダントの測定はしていないが、夏期ではオキシダント発生の寄与が大きい上記4種のVOCが低値を示すことから大気上昇による拡散以外にオキシダント発生への関与が推測される。

高知県において光化学オキシダントの注意報

(1時間値0.12ppm以上)を発令したことは一度もないが、環境基準(1時間値0.06ppm)は未達成のまま推移しており、今後光化学オキシダントの測定地点におけるVOCの関与について検証する必要があると考えられる。

4.3 浮遊粒子状物質SPM (Suspended particulate matter) の原因物質としてのVOC

大気中のVOC(主に炭素数6以上)は大気中でOHラジカル、オゾン等と化学反応を起こし半揮発性有機化合物(COC: condensable organic compounds)を生成し、それらが自ら又は大気中にある既存の微小粒子上に凝縮して二次生成粒子(SOA: Secondary organic aerosol)を形成して揮発性の低いSPMを生成する^{9,10)}。竹川¹⁰⁾は生成したSOA濃度が高いほど、また気温が低いほどSOA生成収率は高く、Toluene, m-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzeneではこの順にSOA生成収率が高いと報告している。生成収率の高いVOCは主に芳香族炭化水素であり、今回測定したToluene, m-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, Ethylbenzene,



図－4 浮遊粒子状物質の原因となるVOCの推移（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と須崎，伊野の浮遊粒子状物質の1日平均値（ mg/m^3 ）

o-Xylene, p-Xyleneの濃度の推移を図4に示した。冬期に高く，春から夏にかけて低い傾向であった。須崎とTolueneの多い伊野で同時に測定しているSPMの月別変動では，7月が最も高く，冬期には低値を示しており，VOCによるSPMへの関与が推定される。SPMの環境基準（1時間の1日平均値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3 \geq$ かつ1時間値が $0.20\text{mg}/\text{m}^3 \geq$ ）は達成されていた。

4. 4 オゾン層保護法に係る特定物質について

毒性は低いがオゾン層破壊の原因となりオゾン層保護法に係る特定物質であるフロン（Freon）12，フロン11，フロン113，フロン114と有害大気汚染物質でもあるTetrachloromethaneと1, 1, 1-Trichloroethaneの濃度の推移を図5に示す。これらの6物質は1996年以降では原則製造が禁止されている。同様に2005年に原則製造禁止になった特定物質であるBromomethaneの推移を図6に示す。

4. 4. 1 フロン12

3地点ともカーエアコンの冷媒などとして使用されているフロン12（オゾン破壊係数：1）が最も濃度が高い。安芸における平成13年2月から平成17年3月にかけての4年間のフロン12の結果では緩やかであるが減少の傾向が見られていた。同

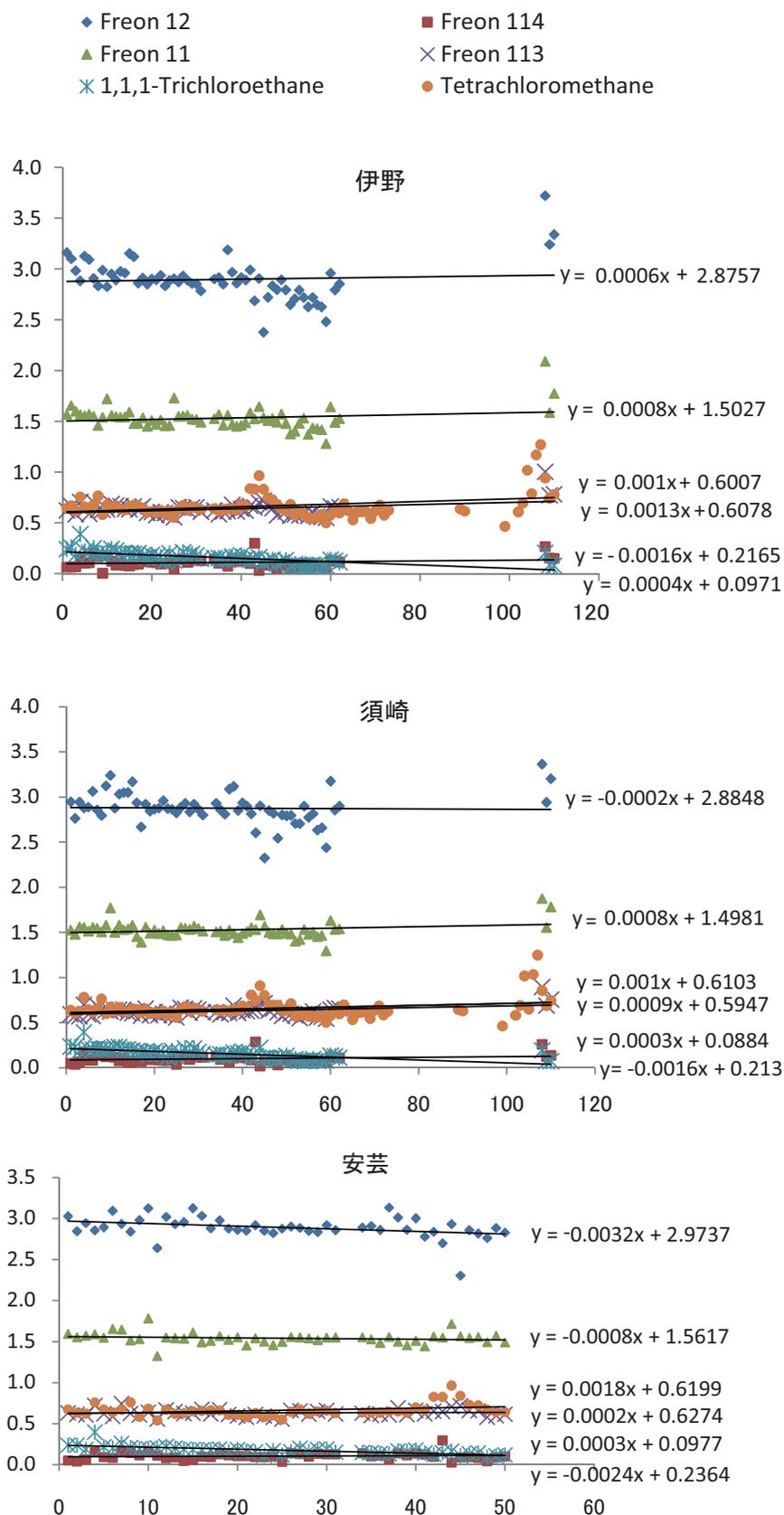
様に伊野と須崎でも同時期では近似直線の傾きは -0.004 で，3地域での濃度の推移はほぼ同じであった。しかしより長期に測定した須崎と伊野の結果はH22年の1～3月の結果が高いこともあり近似直線はほぼ横ばいを示した。3年間の測定ブランクがあり，近年上昇傾向を示しているかは不明である。測定期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $2.88\mu\text{g}/\text{m}^3$ （6.1）， $2.90\mu\text{g}/\text{m}^3$ （6.8）， $2.89\mu\text{g}/\text{m}^3$ （4.6）であった。

4. 4. 2 フロン11

ビルの空調機などの冷媒に使われるフロン11（オゾン破壊係数：1）は3地点ともほぼ横ばい状態で，同様の推移を示した。測定期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $1.53\mu\text{g}/\text{m}^3$ （5.6）， $1.53\mu\text{g}/\text{m}^3$ （7.2）， $1.54\mu\text{g}/\text{m}^3$ （4.5）であった。

4. 4. 3 フロン113

電子機器や精密機器の洗浄剤等で使われるフロン113（オゾン破壊係数：0.8）は3地点ともほぼ横ばい状態で，同様の推移を示した。測定期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $0.627\mu\text{g}/\text{m}^3$ （8.8）， $0.636\mu\text{g}/\text{m}^3$ （11）， $0.632\mu\text{g}/\text{m}^3$ （6.6）であった。



*縦軸の単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 横軸の数字はH13年2月からH21年3月までの月数

図-5 オゾン層保護法に係る特定物質の推移

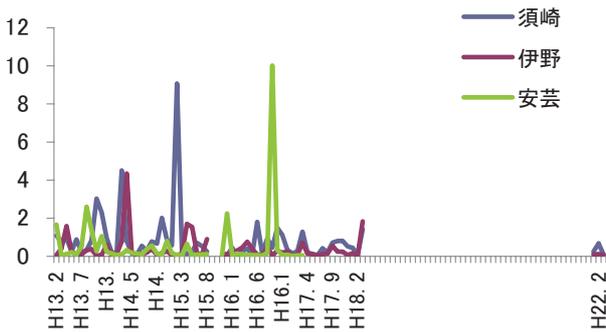


図-6 Bromomethaneの推移

4. 4. 4 Tetrachloromethane

Tetrachloromethane（オゾン破壊係数:1.1）は試験研究や分析用などの特別の用途，あるいは化学物質の原料としての製造が認められている．3地点とも濃度はフロン113と殆ど同じであったが，近似直線では僅かに増加していた．測定期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $0.659 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （17）， $0.667 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （19）， $0.664 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （12）であった．

4. 4. 5 1,1,1-Trichloroethane

1,1,1-Trichloroethane（オゾン破壊係数:0.1）はTetrachloromethaneと同様の用途での製造が認められているが，3地点においてTetrachloromethaneが微増しているのに対し，近似直線は僅かであるが減少を示した．これはTetrachloromethaneの大気中の寿命が26年と長いのに対して1,1,1-Trichloroethaneは5年と短いと思われる．測定期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $0.157 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （37）， $0.159 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （36）， $0.175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （28）であった．

4. 4. 6 フロン114

スプレー噴射剤や化学物質の原料として使われるフロン114（オゾン破壊係数:1）は3地点とも濃度は1,1,1-Trichloroethaneと殆ど同じであったが，横ばいに推移した．解析期間での須崎，伊野，安芸の平均値（CV%）は $0.100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （46）， $0.110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （44）， $0.105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （42）であった．

以上の6物質において3地点の差は殆ど見られず，高知県の平均的な値だと思われる．しかしながら北海道（2008年1月）¹¹⁾のFreon12（554pptv），Freone11（241pptv），Freone113（77.1pptv），Freone114（14.9pptv），1,1,1-Trichloroethane

（14.5pptv），Tetrachloromethane（95.6pptv）や川崎市（2007年3月～2008年2月の中央値）の調査¹¹⁾のFreon12（0.59ppbv），Freone11（0.31ppbv），2005年3月～2006年2月（中央値）の調査のFreone113（0.8ppbv），1,1,1-Trichloroethane（0.02ppbv），Tetrachloromethane（0.1ppbv）と高知県での解析期間の濃度の平均値と比較すると，減少傾向が見られる1,1,1-Trichloroethane以外では高知県の濃度は北海道の0.82～0.96倍，川崎市の0.74～0.89倍であった．また1,1,1-Trichloroethaneは測定時期を概ね揃えると北海道の0.86倍，川崎市の0.63倍であった．広域でみると高知県のこれらの特定物質の濃度はより低い地域であると言える．

4. 4. 7 Bromomethane（臭化メチル）

同じく特定物質であるBromomethane（オゾン破壊係数:0.6）は土壌消毒の燻蒸剤，輸入農作物の検疫用として使用されていたが，2005年から原則使用禁止とされた．しかし検疫用と高知の主要農産物の一つで，日本一の生産量をほこるショウガの根茎腐敗病の防除など代替えが困難である場合の使用が2013年末全廃まで認められており，現在も一部で使用されている．

Bromomethaneは空気よりも重く，拡散されにくいことから，図5に示した様に濃度変化は大きく，周辺に田園地帯を擁する3地点での地域性は見られなかった．測定時にその周辺でBromomethaneが土壌消毒剤として使用された場合に高濃度で検出されたと思われる．解析期間での最大値（平均値）は須崎で $9.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （ $0.805 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），伊野で $4.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （ $0.376 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），安芸で $10.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （ $0.542 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で平均値は須崎が最も高かった．なお三宅¹²⁾は須崎港での検疫によるBromomethane使用は測定地点での測定値に影響を及ぼさないと報告している．

原則使用禁止以前である2003年度の化学物質環境実態調査（高知県は不参加）では検出数は10/12検体で最大濃度は $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告されている．須崎で当該最大値を超した月数は調査月63ヶ月中30ヶ月であり，伊野は11ヶ月，安芸では48ヶ月中10ヶ月であった．なお環境省の「化学物質の環境リスク初期評価」では無毒性量等を $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$ としている．

4. 5 観測地点でのVOCの発生源の推察

検出されたVOC15物質間の相関係数, 期間最高値, 最低値, 平均値および変動係数 (CV%) を表3に, またこれら平均値の3地点の比較を図7に示す。

4. 5. 1 発生源が同一と考えられるVOC

須崎, 伊野, 安芸の3地点において構造異性体であるEthylbenzeneとm-, p-Xyleneおよびo-Xyleneはお互い強く相関し, この3者が混在した状態で同時に排出されていると考えられる。それぞれの濃度比は須崎が46:31:23, 伊野が42:33:26, 安芸が41:32:26で地域差が見られず, 溶剤として用いられる分解系キシレン (40~65:24~56:6~25)が多く, 燃料ガソリンとして用いられる改質系キシレン¹³⁾ (4~18:57~75:16~29) 由来は少な

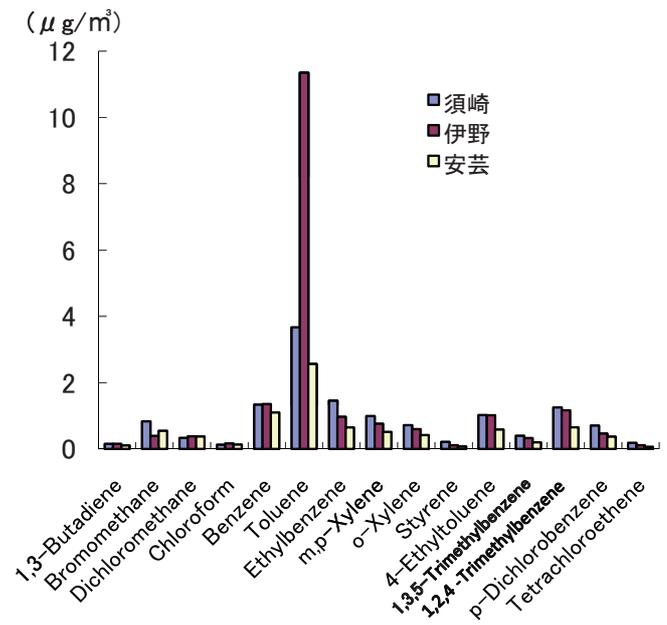


図-7 3地点において検出されたVOCs濃度の平均値 (μg/m³)

表-3 各VOCによる相関係数と最高値, 最低値, 平均値, 変動係数

| | | | | | | | | | | | | | | | Max | Min | Mean | CV% |
|-------------------------|--------------|------------------------|------------|---------|---------|--------------|------------|----------|----------------|----------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------|-------|-------|-----|
| 1,3-Butadiene 相関性(須崎) | | | | | | | | | | | | | | | 0.327 | 0.023 | 0.148 | 51 |
| 0.22 | Bromomethane | | | | | | | | | | | | | | 9.074 | 0.053 | 0.828 | 161 |
| 0.26 | -0.01 | Dichloromethane n = 60 | | | | | | | | | | | | | 1.556 | 0.001 | 0.328 | 71 |
| 0.21 | -0.28 | 0.49 | Chloroform | | | | | | | | | | | | 0.243 | 0.035 | 0.122 | 34 |
| 0.73 | 0.26 | 0.26 | 0.19 | Benzene | | | | | | | | | | | 2.375 | 0.015 | 1.332 | 42 |
| 0.70 | 0.10 | 0.27 | 0.36 | 0.59 | Toluene | | | | | | | | | | 9.330 | 0.473 | 3.666 | 48 |
| 0.56 | 0.04 | 0.04 | 0.11 | 0.46 | 0.40 | Ethylbenzene | | | | | | | | | 4.966 | 0.330 | 1.451 | 74 |
| 0.67 | 0.10 | 0.09 | 0.13 | 0.54 | 0.55 | 0.95 | m,p-Xylene | | | | | | | | 3.027 | 0.274 | 0.988 | 63 |
| 0.72 | 0.12 | 0.15 | 0.17 | 0.56 | 0.59 | 0.92 | 0.99 | o-Xylene | | | | | | | 2.003 | 0.213 | 0.716 | 55 |
| 0.30 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.16 | 0.16 | 0.29 | 0.34 | 0.37 | Styrene | | | | | | 1.019 | 0.006 | 0.209 | 75 |
| 0.87 | 0.16 | 0.25 | 0.31 | 0.69 | 0.76 | 0.64 | 0.79 | 0.84 | 0.36 | 4-Ethyltoluene | | | | | 2.549 | 0.232 | 1.018 | 53 |
| 0.84 | 0.15 | 0.37 | 0.34 | 0.63 | 0.69 | 0.59 | 0.73 | 0.79 | 0.40 | 0.96 | 1,3,5-Trimethylbenzene | | | | 1.022 | 0.053 | 0.391 | 54 |
| 0.85 | 0.15 | 0.28 | 0.34 | 0.68 | 0.74 | 0.61 | 0.77 | 0.81 | 0.34 | 0.99 | 0.95 | 1,2,4-Trimethylbenzene | | | 3.691 | 0.284 | 1.251 | 56 |
| -0.18 | -0.10 | 0.05 | 0.19 | -0.36 | -0.17 | 0.01 | -0.02 | 0.02 | 0.29 | -0.05 | 0.01 | -0.06 | p-Dichlorobenzene | | 2.070 | 0.067 | 0.701 | 69 |
| 0.39 | 0.14 | 0.28 | 0.15 | 0.41 | 0.25 | 0.34 | 0.41 | 0.42 | -0.02 | 0.39 | 0.37 | 0.42 | -0.19 | Tetrachloroethene | 0.703 | 0.001 | 0.149 | 109 |
| 1,3-Butadiene 相関性(伊野) | | | | | | | | | | | | | | | 0.35 | 0.02 | 0.15 | 46 |
| -0.09 | Bromomethane | | | | | | | | | | | | | | 4.35 | 0.03 | 0.39 | 171 |
| 0.25 | -0.05 | Dichloromethane n = 60 | | | | | | | | | | | | | 0.87 | 0.00 | 0.38 | 45 |
| 0.01 | 0.08 | 0.51 | Chloroform | | | | | | | | | | | | 0.29 | 0.05 | 0.16 | 33 |
| 0.62 | 0.00 | 0.43 | 0.13 | Benzene | | | | | | | | | | | 2.41 | 0.00 | 1.35 | 38 |
| 0.59 | -0.06 | 0.32 | 0.01 | 0.61 | Toluene | | | | | | | | | | 35.80 | 2.83 | 11.35 | 67 |
| 0.62 | -0.01 | 0.35 | 0.18 | 0.43 | 0.38 | Ethylbenzene | | | | | | | | | 3.97 | 0.36 | 0.97 | 54 |
| 0.78 | -0.09 | 0.28 | 0.02 | 0.54 | 0.46 | 0.89 | m,p-Xylene | | | | | | | | 2.21 | 0.31 | 0.76 | 44 |
| 0.81 | -0.11 | 0.30 | 0.02 | 0.56 | 0.48 | 0.84 | 0.99 | o-Xylene | | | | | | | 1.49 | 0.23 | 0.59 | 41 |
| 0.54 | -0.15 | 0.12 | 0.00 | 0.31 | 0.26 | 0.52 | 0.60 | 0.61 | Styrene | | | | | | 0.42 | 0.00 | 0.11 | 62 |
| 0.85 | -0.15 | 0.23 | 0.04 | 0.60 | 0.55 | 0.68 | 0.86 | 0.90 | 4-Ethyltoluene | | | | | 1.93 | 0.44 | 1.02 | 35 | |
| 0.83 | -0.11 | 0.27 | 0.01 | 0.52 | 0.50 | 0.67 | 0.80 | 0.84 | 0.68 | 0.92 | 1,3,5-Trimethylbenzene | | | | 0.69 | 0.07 | 0.32 | 36 |
| 0.82 | -0.16 | 0.23 | 0.04 | 0.58 | 0.53 | 0.64 | 0.82 | 0.86 | 0.60 | 0.98 | 0.91 | 1,2,4-Trimethylbenzene | | | 2.23 | 0.51 | 1.18 | 36 |
| -0.21 | -0.07 | 0.04 | 0.12 | -0.43 | -0.34 | -0.05 | -0.06 | -0.05 | 0.05 | -0.09 | -0.04 | -0.12 | p-Dichlorobenzene | | 1.56 | 0.01 | 0.46 | 70 |
| 0.04 | -0.05 | 0.41 | 0.54 | 0.18 | 0.13 | 0.39 | 0.17 | 0.15 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | Tetrachloroethene | 0.15 | 0.00 | 0.03 | 105 |
| 1,3-Butadiene 相関性(安芸) | | | | | | | | | | | | | | | 0.287 | 0.001 | 0.102 | 53 |
| -0.23 | Bromomethane | | | | | | | | | | | | | | 10.020 | 0.024 | 0.542 | 277 |
| 0.30 | -0.04 | Dichloromethane n = 48 | | | | | | | | | | | | | 1.410 | 0.005 | 0.374 | 62 |
| -0.14 | 0.13 | 0.08 | Chloroform | | | | | | | | | | | | 0.278 | 0.031 | 0.128 | 36 |
| 0.55 | 0.11 | 0.20 | -0.08 | Benzene | | | | | | | | | | | 2.068 | 0.174 | 1.094 | 36 |
| 0.69 | -0.06 | 0.07 | 0.01 | 0.54 | Toluene | | | | | | | | | | 10.886 | 0.124 | 2.560 | 62 |
| 0.14 | -0.07 | -0.03 | 0.03 | 0.12 | 0.35 | Ethylbenzene | | | | | | | | | 3.626 | 0.220 | 0.645 | 91 |
| 0.25 | -0.07 | -0.01 | -0.09 | 0.21 | 0.47 | 0.96 | m,p-Xylene | | | | | | | | 2.149 | 0.203 | 0.507 | 66 |
| 0.21 | -0.07 | 0.01 | -0.08 | 0.14 | 0.44 | 0.94 | 0.99 | o-Xylene | | | | | | | 1.708 | 0.131 | 0.413 | 65 |
| 0.57 | 0.02 | 0.48 | 0.06 | 0.24 | 0.31 | 0.14 | 0.14 | 0.12 | Styrene | | | | | | 0.182 | 0.001 | 0.072 | 52 |
| 0.65 | -0.03 | 0.26 | -0.11 | 0.52 | 0.77 | 0.16 | 0.29 | 0.28 | 0.48 | 4-Ethyltoluene | | | | | 1.655 | 0.277 | 0.583 | 45 |
| 0.52 | -0.04 | 0.30 | -0.12 | 0.39 | 0.67 | 0.14 | 0.24 | 0.27 | 0.48 | 0.90 | 1,3,5-Trimethylbenzene | | | | 0.527 | 0.022 | 0.197 | 46 |
| 0.65 | -0.03 | 0.34 | -0.08 | 0.50 | 0.68 | -0.02 | 0.09 | 0.09 | 0.51 | 0.96 | 0.85 | 1,2,4-Trimethylbenzene | | | 1.960 | 0.002 | 0.650 | 52 |
| -0.23 | 0.02 | 0.09 | 0.47 | -0.51 | -0.31 | 0.15 | 0.08 | 0.14 | 0.09 | -0.18 | -0.12 | -0.06 | p-Dichlorobenzene | | 1.273 | 0.013 | 0.366 | 77 |
| 0.10 | 0.11 | 0.37 | 0.26 | 0.20 | 0.12 | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.14 | 0.07 | 0.25 | -0.07 | -0.16 | Tetrachloroethene | 0.287 | 0.001 | 0.061 | 85 |

いと思われる。

同様に構造異性体である4-Ethyltoluene, 1,3,5-Trimethylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzene間でも3地点でお互い強く相関し, その須崎, 伊野, 安芸の濃度の比率が39: 15: 46, 40: 13: 47, 41: 14: 45で殆ど同じであった。由来を明らかに出来なかったが混在しての同時排出と考えられた。

4. 5. 2 単一物質として排出されるVOC

3地点において他のVOCと相関が無く, 単体排出と考えられるVOCはBromomethane, p-Dichlorobenzene, Chloroform, Tetrachloroethenであった。

Bromomethaneは土壤消毒剤として, p-Dichlorobenzeneは衣類の防虫剤やトイレの防臭剤として家庭から, Tetrachloroetheneは主にクリーニング業からの排出と思われる。Chloroformは非意図的生成によるものと思われる。

4. 5. 3 混合状態で排出されるVOC

表3から単一物質として排出されるVOCを除外した相関表を表4に示す。

村上ら¹⁾の自動車排ガス中のVOC排出実態の報文(2004年)から今回検出されたVOCについて, ディーゼル車とガソリン車のそれぞれの排出係数(mg/km)および半減期を表5に抜粋した。両者の排出係数には大きな違いが見られる。また3地点近傍の国道におけるディーゼル車とガソリン車の平日24時間通行量を平成17年の国土交通省「道路交通センサス」から, 須崎ではガソリン車(乗用車, 小型貨物車)は15,486台, ディーゼル車は(バス, 普通貨物車, 大型車類)5,172台が, 同様に伊野では23,214台, 3,758台が, 安芸14,822台, 3,680台が通行していると推測した。

大気中Benzeneの殆どが車排気ガス由来であること, 半減期が7~10日と安定していることから, ガソリン車やディーゼル車の排出係数にそれぞれの車の通行台数を掛けて求めた各VOCの値を, 同様に求めたBenzeneの値で割ったものを車排気ガス中の予測Benzene比とした(表4右から3列目)。そのBenzene比にBenzene測定平均濃度(例: 須崎

表-4 排気ガス由来, その他由来のVOC濃度の推定値

| | | 測定 平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 車排気ガス中の 予測Benzene比 ^{*1} | 車排気ガス由来 の予測値 ^{*2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | その他由来の 予測値 ^{*3} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|---|--|---|-------------------------------------|---|---|
| 1,3-Butadiene | | 0.15 | 1.17 | 1.56 | -1.42 |
| 0.73 Benzene | | 1.33 | 1.00 | 1.33 | 0.00 |
| 0.70 0.59 Toluene | | 3.67 | 1.08 | 1.44 | 2.23 |
| 0.56 0.46 0.40 Ethylbenzene | | 1.45 | 0.15 | 0.20 | 1.25 |
| 0.67 0.54 0.55 0.95 m,p-Xylene | | 0.99 | 0.20 | 0.27 | 0.72 |
| 0.72 0.56 0.59 0.92 0.99 o-Xylene | | 0.72 | 0.19 | 0.25 | 0.46 |
| 0.30 0.16 0.16 0.29 0.34 0.37 Styrene | | 0.21 | 0.07 | 0.09 | 0.12 |
| 0.87 0.69 0.76 0.64 0.79 0.84 0.36 4-Ethyltoluene | | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 1.02 |
| 0.84 0.63 0.69 0.59 0.73 0.79 0.40 0.96 1,3,5-Trimethylbenzene | | 0.39 | 0.26 | 0.35 | 0.04 |
| 0.85 0.68 0.74 0.61 0.77 0.81 0.34 0.99 0.95 1,2,4-Trimethylbenzen | | 1.25 | 0.23 | 0.31 | 0.94 |
| 1,3-Butadiene | | 0.15 | 0.79 | 1.06 | -0.92 |
| 0.62 Benzene | | 1.35 | 1.00 | 1.35 | 0.00 |
| 0.59 0.61 Toluene | | 11.35 | 1.11 | 1.49 | 9.85 |
| 0.62 0.43 0.38 Ethylbenzene | | 0.97 | 0.12 | 0.16 | 0.81 |
| 0.78 0.54 0.46 0.89 m,p-Xylene | | 0.76 | 0.17 | 0.23 | 0.53 |
| 0.81 0.56 0.48 0.84 0.99 o-Xylene | | 0.59 | 0.16 | 0.22 | 0.37 |
| 0.54 0.31 0.26 0.52 0.60 0.61 Styrene | | 0.11 | 0.05 | 0.06 | 0.05 |
| 0.85 0.60 0.55 0.68 0.86 0.90 0.61 4-Ethyltoluene | | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 1.02 |
| 0.83 0.52 0.50 0.67 0.80 0.84 0.68 0.92 1,3,5-Trimethylbenzene | | 0.32 | 0.21 | 0.28 | 0.04 |
| 0.82 0.58 0.53 0.64 0.82 0.86 0.60 0.98 0.91 1,2,4-Trimethylbenzen | | 1.18 | 0.19 | 0.26 | 0.93 |
| 1,3-Butadiene | | 0.10 | 1.01 | 1.11 | -1.00 |
| 0.55 Benzene | | 1.09 | 1.00 | 1.09 | 0.00 |
| 0.69 0.54 Toluene | | 2.56 | 1.09 | 1.19 | 1.37 |
| 0.14 0.12 0.35 Ethylbenzene | | 0.64 | 0.13 | 0.15 | 0.50 |
| 0.25 0.21 0.47 0.96 m,p-Xylene | | 0.51 | 0.19 | 0.20 | 0.30 |
| 0.21 0.14 0.44 0.94 0.99 o-Xylene | | 0.41 | 0.18 | 0.20 | 0.22 |
| 0.57 0.24 0.31 0.14 0.14 0.12 Styrene | | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.01 |
| 0.65 0.52 0.77 0.16 0.29 0.28 0.48 4-Ethyltoluene | | 0.58 | 0.00 | 0.00 | 0.58 |
| 0.52 0.39 0.67 0.14 0.24 0.27 0.48 0.90 1,3,5-Trimethylbenzene | | 0.20 | 0.24 | 0.26 | -0.06 |
| 0.65 0.50 0.68 -0.02 0.09 0.09 0.51 0.96 0.85 1,2,4-Trimethylbenzen | | 0.65 | 0.22 | 0.24 | 0.41 |

*1: 車排気ガス中の予測Benzene比=各VOCにおける(ガソリン車の排出係数xガソリン車通行台数+ディーゼル車の排出係数xディーゼル車通行台数)÷Benzeneにおける(ガソリンの排出係数xガソリン車通行台数+ディーゼルの排出係数xディーゼル車通行台数)

*2: 車排気ガス由来の予測値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)=車排気ガスの予測Benzene比×Benzeneの平均値1.33($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

*3: その他由来の予測値($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = VOCの平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 車排気ガス由来の予測値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

表－5 自動車排出ガス中のVOC排出係数¹⁾と半減期

| VOC | 排出係数(mg/km) | | 半減期 |
|------------------------|-------------|-------|----------|
| | ディーゼル車 | ガソリン車 | |
| 1,3-Butadiene | 13.2 | 0.1 | 3-6時間 |
| Benzene | 5.8 | 1.9 | 7-10日 |
| Toluene | 5.8 | 2.2 | 1-3日 |
| Ethylbenzene | 1.4 | 0.1 | 1-2日 |
| m-,p-Xylene | 1.7 | 0.2 | 0.6-1.2日 |
| o-Xylene | 1.6 | 0.2 | 0.6-1.2日 |
| Styrene | 0.8 | - | 4-7時間 |
| 1,3,5-Trimethylbenzene | 2.4 | 0.2 | 1.1-11時間 |
| 1,2,4-Trimethylbenzene | 2.1 | 0.2 | 2-20時間 |

では $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を掛けて各VOCの車排気ガス由来の予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (表4右から2列目) と推定した。またVOCの平均値より排気ガス由来の予測値を引いた値を、その他の予測値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (表4右端列) と推定した。その結果1,3-Butadieneでは、3地点において測定平均値よりも車排気ガス由来の予測値が10倍前後高い値を示した。

この排出係数はシャーシダイナモメータで排気直後に測定した値から求められている。一方今回の測定値は採気容器のキャニスターで24時間採取し、測定まで24時間近く経過している。そのため大気中半減期が3～6時間と短く、燃焼過程で発生し排気ガスに含まれる1,3-Butadieneは、Ye, Y.¹⁴⁾の報告の様にキャニスターの集気容器内に保管されてる時間も含めて、測定までの間に分解が進んでいると考えられる。伏見ら¹⁵⁾は1,3-Butadieneの速やかな分解は(1,3-Butadieneの濃度)²×混在するNO₂濃度に依存することを報告しているが、3地点ではNO₂を測定していないため、その関与の程度は把握出来なかった。

半減期が短いstyrene, 1,3,5-Trimethylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzeneも同様の減衰が推測されるが、排出係数が低く、排気ガスに占める率が1,3-Butadieneほど大きくないため安芸の1,3,5-Trimethylbenzeneを除いて予測値が実測値を超えなかった。

Toluene, Ethylbenzene, Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzeneは排気ガス以外の油性のペイント、ペイント薄め液、ラッカー、ラッカー薄め液、ニス、ワックス、防腐剤のクレオソートなどに由来するものが多いと思われる。伊野ではTolueneが他の2地点より多いが、車排気由来はほぼ同じで、排

気ガス以外によるものが主流であった。

また4.5.1でキシレンでは排気ガス由来は少なく、分解系キシレンが主流と推定したが、3地点でのその他由来のキシレンの Ethylbenzene, m-p-Xylene, o-Xyleneの比率は47-51: 30-31: 19-22で分解系キシレンの比率を示し、車排気ガス以外の由来が主流であった。

5. まとめ

- 1 環境基準値、指針値が設定されている優先取り組み物質のBenzeneは近年基準値の1/3に、1,3-Butadieneは指針値の1/25レベルに減少し、その他は変動も少なく環境基準値、指針値からかなり低いレベルで推移していた。
- 2 光化学オキシダントの原因物質としてのVOC成分のうちMIR値の高い1,3,5-Trimethylbenzene, m-,p-Xylene, o-Xylene, Tolueneの3物質の合計が須崎、伊野、安芸では44物質の総検出量の35%、60%、35%を占めた。冬期に高濃度、夏期には低濃度を示すことから光化学オキシダント発生への一部関与が推測された。
- 3 浮遊粒子状物質SPM (Suspended particulate matter) の原因物質としてのToluene, m-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, Ethylbenzeneの濃度の推移では冬に高く、春から夏に低い傾向を示した。SMP値は春～夏に高くVOCの関与が推察された。
- 4 オゾン層保護法に係る特定物質であるフロン(Freon) 12, フロン11, フロン113, フロン114と有害大気汚染物質でもあるTetrachloromethaneと1,1,1-Trichloroethaneの6物質では3地点間の差や測定期間中の変動は殆ど見られなかった。フロン12の3地点の平均値(CV%)は2.88～2.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.6～6.1), フロン11は1.53～1.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.5～7.2), フロン113は0.627～0.636 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (6.6～11), Tetrachloromethaneは0.659～0.667 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (12～19), 1,1,1-Trichloroethaneは0.157～0.175 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (28～37), フロン114は0.100～0.110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (42～46)であった。

一方、一部で使用されている特定物質のBromomethaneは使用時にピーク状に上昇しその最大値(平均値)は須崎で9.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.805 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 伊野で4.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.376 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 安

芸で $10.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.542 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった.

- 5) 構造異性体であるEthylbenzeneとm-, p-Xylene およびo-Xyleneはお互い強く相関し発生源が同一と考えられ, 溶剤として用いられる分解系キシレンが多かった. 同様に構造異性体である4-Ethyltoluene, 1,3,5-Trimethylbenzene, 1,2,4-Trimethylbenzene間でも強く相関し, 発生源が同一と考えられた.

一方Bromomethane, p-Dichlorobenzene, Chloroform, Tetrachloroethenは他のVOCとの相関が無く, 単体排出と考えられた.

- 6) 自動車排ガス中のVOCとそれ以外に由来すると思われるVOCを推定した. 半減期の短い1,3-Butadieneは速やかに分解されていること, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzeneは排ガス由来より多く油性のペイント等に由来すると推定された.

文 献

- 1) 村上雅彦ら：自動車排出ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) の排出実態. 東京都環境科学研究所年報. 49- 56, 2004.
- 2) Kley, D. et al: Photochemical oxidants; State of science. Environ Pollut.100 (1-3), 19-42, 1999.
- 3) Jenkin, M.E. et al: Ozone and other secondary photochemical pollutants; Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. Atmos Environ. 34 (16), 2499-2527, 2000.
- 4) Carter W.P.L.: Chemical mechanism for VOC reactivity assessment. California Air Resources Board SAPRC-99 (2000).
- 5) Carter W.P.L.: Update maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. California Air Resources Board Contract 07-339. 2010.
- 6) 中央環境審議会大気環境部会：揮発性有機化合物測定方法専門委員会第4回会議録. 2005.
- 7) 星 純也ら：大気中VOCの成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について. 東京都環境科学研究所年報. 10-17 (2008).
- 8) 西 孝仁, 山村貞雄：高知県における光化学オキシダントの状況について. 高知県環境研究センター所報 (24). 15- 23, 2007.
- 9) Pandis, S.N. et al: Secondary organic aerosol formation and transport. Atmos. Environ 26A, 2269- 2282, 1992.
- 10) 竹川秀人:芳香族炭化水素の光化学反応による二次有機エアロゾル生成. R&D Review of Toyota CRDL38 (1), 57-62, 2003.
- 11) 環境省「平成19年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書第2部参考資料」
- 12) 三宅教資：県内の大気中におけるオゾン層破壊物質について. 高知県環境研究センター所報 (18). 15- 18, 2001.
- 13) 田中敏之：環境大気中のベンゼンの発生源を識別できるか?. 化学物質と環境, 21, 4-6, 1997.
- 14) Ye. Y. et al: Emission of 1,3-butadiene from petrol driven moter vehicles. Atmos. Environ. 31 (8), 1157-1165, 1997.
- 15) 伏見暁洋ら.:自動車排出ガス測定における高反応性揮発性有機化合物の消失. 環境科学18 (1), 51-64, 2008.