

## 連続測定による 揮発性有機化合物の大気中濃度の解析

村上隆一<sup>1</sup>・佐々木一敏<sup>1</sup>・細井要一<sup>1</sup>

### 要旨

長野県では長野県有害大気汚染物質常時監視測定計画に基づき、1997年以降有害大気汚染物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロエタン）を中心とした揮発性有機化合物の調査を継続している。この調査では容器（キャニスター）減圧採取法を用いて1日分の大気を一つの容器に採取し24時間平均値として測定を行っているため、個々の物質の日内変動をとらえることはできない。そこで直接大気を導入できるように分析装置を改良し、1時間ごとの連続測定を行った。その結果ベンゼン等自動車起源の物質は朝晩の2回の濃度上昇が確認された。また、盆地内で冬季に形成される逆転層により上下拡散が阻害され、多くの物質が盆地底部に滞留する現象についても把握することができた。

キーワード：長野県，連続測定，キャニスター，揮発性有機化合物，有害大気汚染物質，フロン類

### 1. はじめに

環境大気の常時監視を目的とした揮発性有機化合物（VOCs）の測定では有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に基づき、容器（キャニスター）減圧採取法を用いて24時間採取を行っている。長野県における常時監視測定もこれに基づいているため、その測定値は24時間平均値である。そのため季節変動についてはとらえることはできるが、日内変動については不明である。そこで、日内変動の把握を目的として、分析装置（全自動大気濃縮装置＋ガスクロマトグラフ質量分析装置）に直接大気を導入できるよう改良し、1時間ごとの連続測定を行った。本報告では、連続測定の結果とその日内変動及び大気常時監視測定データとの関連性について解析した。

### 2. 調査方法

#### 2.1 測定地点

図1に測定地点を示す。測定地点は長野市街地南西部の住宅地に位置し、東（約250m）に裾花川をへだて平日昼間12時間の交通量が35000台余り（平成17年長野県道路交通センサス）で県内第4位の

交通量の国道117号線が南北に走る。南（約300m）には長安橋があり、通勤時間帯には長野市南西部からの自動車の流入により国道117号との交差点を先頭に渋滞が発生する。北（約250m）側には新幹線の高架橋が走り、西側には住宅地が広がる。

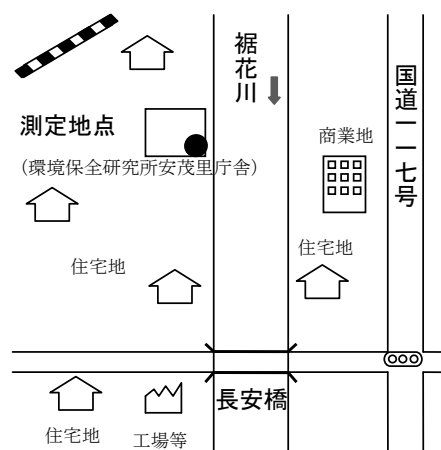


図1 測定地点（長野県環境保全研究所安茂里庁舎）

#### 2.2 試料の採取及び分析

##### 2.2.1 試料の採取

全自動大気濃縮装置（AUTOCAN）のキャニスター取り付け口にパッシブキャニスターサンプラーで使用している金属フィルターを経由してその先に長さ

1 長野県環境保全研究所 大気環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

約2mのテフロン管(φ4mm)を取り付ける。そのテフロン管を直接屋外へ出し、敷地境界にて固定し大気を採取した。なお、テフロン管の先には積雪よけとして漏斗をつけた(図2)。

大気の採取はAUTOCan 付属のダイヤフラムポンプを利用し、1時間毎にAUTOCanのマスフローセンサーで200mL採取(約3分間)した。

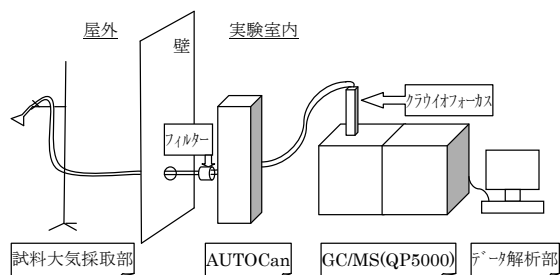


図2 全自動連続測定装置の概要

AUTOCan 及びガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)の測定条件を表1に示す。

並行して、あらかじめ減圧した内容量6Lのキャニスター(Silco Can)を使用し、パッシブサンプラー(約3mL/min)にて24時間連続採取を行った。

### 2.2.2 分析方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に従い、AUTOCanが接続したGC/MSに試料大気又はキャニスター内の試料を導入し、表1の測定条件で分析を行った。濃縮系の冷却には液体窒素を使用した。内標準物質にはトルエン-d8を使用した。

### 2.3 測定物質

調査は表2に示す物質を対象に行った。対象物質は有害大気汚染物質の中で優先取組物質に指定されている11物質(環境基準値が設定された4物質

と指針値が設定された5物質を含む)と長野県大気測定計画に基づきモニタリングしている温室効果ガス、オゾン層破壊物質及び化管法関連環境調査対象物質等を合わせて30物質である。このうちm-キシレンとp-キシレンは分離して測定することが困難なため、二つ合わせて1物質とみなして定量を行った。標準ガスは高千穂化学工業株

表2 測定物質と検出下限値

測定物質名	検出下限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
塩化ビニルモノマー	0.004
1,3-ブタジエン	0.003
アクリロニトリル	0.007
ジクロロメタン	0.008
クロロホルム	0.007
1,2-ジクロロエタン	0.008
ベンゼン	0.007
トリクロロエチレン	0.002
テトラクロロエチレン	0.02
塩化メチル	0.005
トルエン	0.01
o-キシレン	0.009
m,p-キシレン	0.03
スチレン	0.007
エチルベンゼン	0.01
HFC 134a	0.01
HCFC 22	0.003
HCFC 142b	0.005
HCFC 123	0.008
HCFC 141b	0.02
HCFC 225ca	0.02
HCFC 225cb	0.03
四塩化炭素	0.01
臭化メチル	0.005
ヨウ化メチル	0.005
硫化メチル	0.005
イソブレン	0.003
1,2-ジクロロプロパン	0.006
プロモホルム	0.007

式会社製の各1ppmの30物質混合標準ガス(窒素ベース)を用いた。

### 2.4 測定日

連続測定は2010年2月4日(木)17時から2月5日(金)18時まで行った。

並行して行った容器減圧採取法は2月4日(木)18時から2月5日(金)18時の24時間採取した。

### 2.5 大気常時監視局

解析には環境保全研究所局(環保研局)及び大峰局のデータを使用した。大峰局は標高822m(環保研局との標高差は約460m)で、環保研局の北5kmに位置する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 連続測定と容器減圧採取による結果の比較

表1 連続測定及び容器減圧採取による分析装置の条件

試料濃縮部(Tekmar AUTOCan)		分析部(島津製作所 GC17A/QP5000)	
試料大気濃縮量	200mL	分離カラム	DB-1
試料大気導入速度	65mL/min	分離カラム長さ	60m
濃縮トラップ管	Tenax	分離カラム内径	0.25mm
濃縮温度	-100°C	分離カラム膜厚	1 $\mu\text{m}$
加熱脱着温度	220°C	分離カラム温度	40°C(5min)-5°C/min-
ドライパージ温度	-30°C	(昇温条件)	140°C-15°C/min-250°C
ドライパージ時間	3分		(12min)
クライオフォーカス冷却温度	-180°C	インターフェイス温度	250°C
クライオフォーカス加熱温度	200°C	検出方法	SIM

有害大気汚染物質常時監視測定において通常使用している容器減圧採取法と連続測定結果を物質ごとに比較し表3に示す。容器減圧採取法は2月4日18時から2月5日18時までの24時間捕集であり、連続測定においても同様の時間帯の平均値を算出した。連続測定で2月5日13時について測定時間がずれて測定できなかったため平均値の算出からは除外した。平均値の計算において検出下限値以下の値が含まれる場合は検出下限値の2分の1の値を用いて算出した。測定値が全て検出下限値未満の場合のみ平均値は不等号を用いた表記とした。

両者の結果を比較すると、19物質が測定値差10%以内であった。30%以内でみると25物質がこの範囲にあり、大部分の物質が並行測定時の許容範囲内<sup>1)</sup>の濃度であった。なお測定値差は(両者の差)/(値が小さい方の測定値)×100で求めた。測定値差30%以上の物質はo-キシレン、m,p-キシレン、スチレン及びブromホルムであり、その中ではスチレンが最も差が大きかった。ブromホルムは連続測定で検出下限値未満の時刻があり、容器減圧採取法より低くなったと考える。

容器減圧採取法における2008～2009年度の冬季(11月～2月)の測定結果を表4に示す。本調査結果を表4と比較すると、本調査ではトリクロロエチレンが高く、HCFC22が低いものの他の物質はほとんど同じ濃度レベルにあり、調査した期間は長

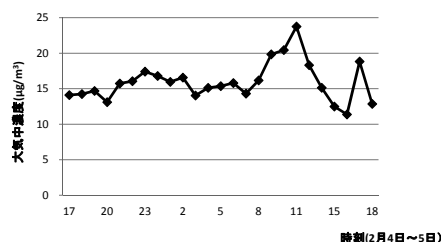


図3 VOCs30物質総量の濃度変動

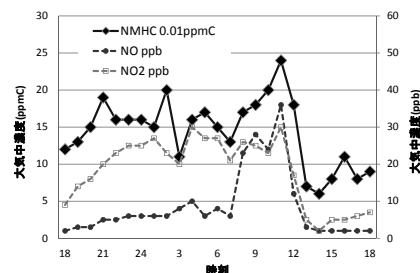


図4 環境研局の大気常時監視データ (2010年2月4-5日)

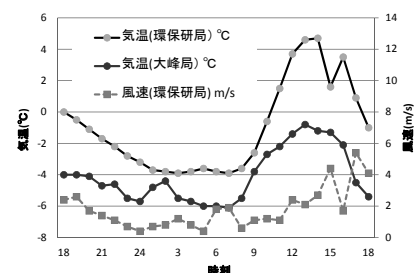


図5 環境研局及び大峰局の気象データ (2010年2月4-5日)

表3 連続測定及び容器減圧採取法の測定結果(µg/m³)

物質名	連続測定 平均	容器減圧 採取法	物質名	連続測定 平均	容器減圧 採取法	物質名	連続測定 平均	容器減圧 採取法
塩化ビニルモノマー	0.014	0.012	トルエン	3.6	4.1	HCFC 225ca	<0.02	<0.02
1,3-ブタジエン	0.12	0.11	o-キシレン	0.86	0.55	HCFC 225cb	<0.03	<0.03
アクリロニトリル	0.075	0.061	m,p-キシレン <sup>注1)</sup>	2.6	1.4	四塩化炭素	0.41	0.43
ジクロロメタン	0.92	0.73	スチレン	1.0	0.38	臭化メチル	0.039	0.039
クロロホルム	0.15	0.14	エチルベンゼン	0.95	0.99	ヨウ化メチル	<0.005	<0.005
1,2-ジクロロエタン	0.11	0.11	HFC 134a	0.33	0.36	硫化メチル	0.035	0.037
ベンゼン	1.4	1.4	HCFC 22	0.99	1.05	イソブレン	0.12	0.13
トリクロロエチレン	0.66	0.80	HCFC 142b	0.11	0.11	1,2-ジクロロプロパン	0.055	0.052
テトラクロロエチレン	0.14	0.16	HCFC 123	<0.008	<0.008	ブromホルム	0.031	0.058
塩化メチル	1.2	1.2	HCFC 141b	0.16	0.16			
VOCs30物質総量							18	16

注1) m,p-キシレンは2物質の合算値

表4 容器減圧採取法における2008～2009年度冬季(11月～2月)の平均値(µg/m³)

物質名	冬季の 平均値	物質名	冬季の 平均値	物質名	冬季の 平均値
塩化ビニルモノマー	0.019	トルエン	5.2	HCFC 225ca	<0.02
1,3-ブタジエン	0.14	o-キシレン	0.63	HCFC 225cb	<0.03
アクリロニトリル	0.068	m,p-キシレン <sup>注1)</sup>	1.5	四塩化炭素	0.56
ジクロロメタン	0.88	スチレン	0.18	臭化メチル	0.051
クロロホルム	0.17	エチルベンゼン	1.1	ヨウ化メチル	0.012
1,2-ジクロロエタン	0.11	HFC 134a	0.47	硫化メチル	0.031
ベンゼン	1.6	HCFC 22	2.1	イソブレン	0.12
トリクロロエチレン	0.29	HCFC 142b	0.14	1,2-ジクロロプロパン	0.053
テトラクロロエチレン	0.22	HCFC 123	<0.01	ブromホルム	0.083
塩化メチル	1.4	HCFC 141b	0.22		
VOCs30物質総量					17

注1) m,p-キシレンは2物質の合算値

野盆地における冬季の平均的な状況下にあったと考えられる。

### 3.2 大気常時監視局測定データとの比較

測定対象物質総量（30物質）の時刻別濃度変動を図3に示す。また、敷地内に併設されている環保研局における非メタン炭化水素（NMHC）、窒素酸化物（NO、NO<sub>2</sub>）濃度を図4に、環保研局及び大峰局の気象データを図5に示す。

総量濃度は、4日21時から上昇し、途中減少するものの翌5日11時に最高値（24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）となりそれ以降は減少した。なお5日17時にいったん急上昇したが、それはジクロロメタン濃度（7.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が一時的に高かったためである。

環保研局の非メタン炭化水素（NMHC）濃度は4日20時から5日11時まで濃度が高く、12時以降は濃度が急激に低下した。窒素酸化物（NO及びNO<sub>2</sub>）においても同様の傾向がみられることから、自動車起源の大気汚染物質が4日夜間から5日午前中まで高濃度で推移したと考えられる。

風速をみると2月4日21時に1.4m/sであったがその後徐々に弱まり、24時と5時で最低値の0.4m/sを記録した。その後6から7時にかけてやや上昇するが8時に0.6m/sと減少し、全体として4日夕方から5日午前中までは弱風であった。12時以降は南よりの風が強まりこれが図3に見られる12時以降の濃度減少に反映していると考えられる。また、環保研局と大峰局の気温差をみると、鉛直方向に気温の逆転はみられなかったものの2時と9時において気温差がほとんどなく、また風速もその時刻より前は弱かったことから明確な逆転層は形成されなかったものの盆地内にはそれに近い状況となり大気汚染物質が盆地底部に滞留しやすい状態にあったものと推測される。

以上のことから、盆地内で発生した主に自動車起源による大気汚染物質が4日夜間から5日午前中に気象条件の影響を受けて長野盆地底部に滞留しやすい状態にあり、連続測定の濃度も上昇したと考える。また、12時以降のやや強い風によりこのような状態も解消し、濃度も急激に減少したと考えられる。

### 3.3 各物質の日内変動

測定物質のうち挙動が明確で、代表的な物質（ベ

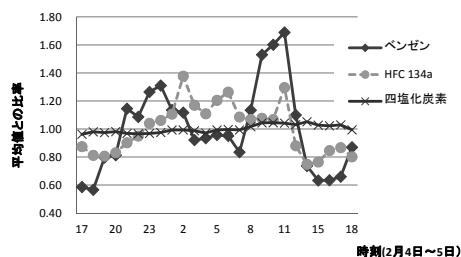


図6 ベンゼン、HFC134a及び四塩化炭素の挙動

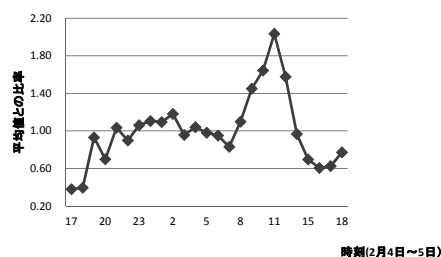


図7 トルエンの挙動

ンゼン、四塩化炭素、HFC134a及びトルエン)を図6及び7に示す。なお、図の縦軸は各測定値と連続測定の平均値との比率で表記した。

ベンゼンは、東京都の星ら<sup>2)</sup>の調査では朝、夕のそれぞれ9時と19時頃に濃度が高くなることが示されている。本調査でも時間帯は若干遅いものの4日24時と5日11時に濃度上昇がみられ、東京都の調査と似た傾向を示した。PRTR制度に関する大気への排出量調査（H21）<sup>3)</sup>では測定地点の周囲400m圏内においてこれらを排出しているのはガソリンスタンドで6店舗あるのみであることと環保研局のデータ解析（3.2）からも自動車から排出されるベンゼンの挙動であると考えられる。濃度の上昇が数時間にわたって維持されたのは盆地特有の大気汚染物質の滞留と関係があると考えられる。他にベンゼンと似た挙動を示したのは1,3-ブタジエン及びイソプレンであった。ただし、日中大気中において光化学反応による分解速度が大きい両物質は、濃度上昇がベンゼンより2時間早く、ベンゼンが高くなる11時には減少傾向がみられ、光化学反応による分解が進んでいるのではないかと推測される。

HFC134aは、4日夜間から5日午前中まで濃度が高く、12時以降は濃度が減少した。盆地特有の大気汚染物質の滞留があったと考えられる。12時以降の濃度減少はやや強い南風によるものと考えられる。同様の挙動を示したものは他にHCFC22、

HCFC141b 及び HCFC142b であった。

四塩化炭素はほぼ濃度が一定で気象条件等の影響を受けなかった。これは現在製造及び使用が禁止されているため、盆地内からの発生はほとんどなく、大気中に均一に分布していると考えられる。他には熱帯植物由来の塩化メチルも同じ挙動であった。

測定物質中最も濃度が高かったトルエンは、5日午前中はベンゼンと同じ挙動を示し、自動車排出からの影響と思われるが、塗料溶剤等としての使用量も多いため、4日については、事業所等の固定発生源の影響も受け、なだらかな濃度上昇であった。このことはトルエンと同じ用途に使用されるキシレン及びエチルベンゼンも同様であった。

#### 4. まとめ

揮発性有機化合物 30 物質について 1 時間毎の連続測定を行い、以下のことが明らかとなった。

- 1 冬季における VOCs30 物質の多くが、気象条件の影響により盆地底部に滞留し、夜間から翌日の午前中にかけて濃度が上昇した。

- 2 ベンゼン、1,3-ブタジエン及びイソプレンは朝と晩の渋滞時以降に濃度が最も高くなった。
- 3 フロン類も気象条件により盆地底部に滞留し、夜間から翌日の午前中にかけて濃度上昇があった。
- 4 四塩化炭素及び塩化メチルの濃度はほぼ一定であった。
- 5 トルエン、キシレン及びエチルベンゼンは固定発生源と移動発生源の両方の影響がみられた。  
盆地の多い長野県では本調査の結果を踏まえ、今後も VOCs の挙動を調査していきたい。

#### 参考文献

- 1) 有害大気汚染物質測定法マニュアル (平成 20 年 10 月版, 平成 23 年 3 月版)
- 2) 星純也・中浦久雄・石井康一郎・芳住登紀子・渡辺のぶ子・松田初弘・早福正孝 (2002) 有害大気汚染物質連続測定データを用いた大気中濃度分布の特徴, 東京都環境科学研究所年報, 3-10
- 3) PRTR データ分析システムけんさくん, 経済産業省 及び 独立行政法人製品評価技術基盤機構

### Characteristics of Volatile Organic Compounds concentrations from continuous measurement data in Nagano basin

Ryuichi MURAKAMI<sup>1</sup>, Kazutoshi SASAKI<sup>1</sup> and Youichi Hosoi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nagano Environmental Conservation Research Institute, Atmospheric Environment Division,  
1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan