秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物(9化合物)のモニタリング濃度レベルとその評価

和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

白神山地の世界遺産登録地域での測定データをバックグラウンドレベルとして，秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物（9 化合物）のモニタリング測定データを評価した。バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く，環境基準値や各種参考基準値付近で検出されたのはベンゼン，1,3-ブタジエンおよびアクリロニトリルの 3 化合物であった。また，ベンゼンと 1,3-ブタジエンは，自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられた。トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンおよびジクロロメタンの 3 化合物はバックグラウンドレベルに比べて数倍から十倍程度濃度が高かったが，各種基準値よりはかなり低いレベルであった。塩化ビニルモノマー，クロロホルムおよび 1,2-ジクロロエタンの 3 化合物はバックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルであった。

1. はじめに

近年，大気中から微量ながら発ガン性等の有害性が問題とされる物質が種々検出され，その長期暴露による人の健康への影響が懸念される状況に至っていることから，平成 8 年 5 月に大気汚染防止法の一部改正が行われ，有害大気汚染物質対策に関する各種の規定が法律に盛り込まれた。これにより，地方公共団体においては，有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務づけられ，継続してモニタリングを実施していくこととなった。本県では平成 9 年 10 月から優先取組 22 物質のうち，揮発性有機化合物（VOCs）9 物質についてモニタリングを開始し，平成 10 年 4 月からは米国での有害 VOCs の分析法 TO-14[1] に定められている物質も加えた計 44 VOCs についての測定を行っている。

モニタリングでの VOCs の濃度レベルおよび濃度変動の状態の評価には，清浄地域での濃度レベル（バックグラウンドレベル）との比較が重要であり，それによって発生源からの影響の有無や影響の程度について言及できることとなる。そこで，世界遺産登録地域である白神山地での測定データをバックグラウンドレベルとし，モニタリングでの測定結果のうち，優先取組物質に指定されている 9 VOCs について評価を行った。

2. 方法

評価の対象に用いた VOCs モニタリングデータは，平成 10 年 4 月から 11 年 3 月にかけて **Fig. 1** に示したモニタリング 4 地点で毎月 1 回ずつ測定したもので，バックグラウンドとした白神山地での測定は，平成 10 年 5 月 19 日，7 月 27 日，10 月 6 日の 3 回である。

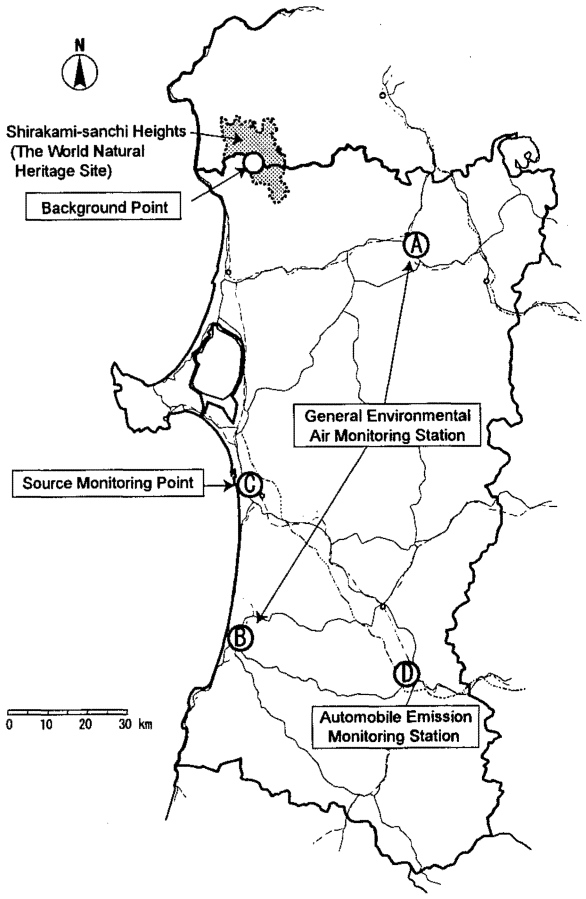

Fig. 1 Sampling location.

モニタリング地点は，(A) および (B) はそれぞれ大館市内および本荘市内の一般環境大気測定局，(C) は秋田市土崎公民館で，石油加工施設等の工業地帯に近接した固定発生源周辺の地点，(D) は横手自動車排ガス測定局で，国道 13 号の沿道の地点である。バックグラウンドに選定した白神山地は，世界最大級のブナの原生林が世界自然遺産に登録されており，サンプリング地点は登録地域内の二ツ森山頂（標高 1,086.2 m）である。

VOCs の試料採取は，モニタリング 4 地点については，加圧ポンプとマスフローコントローラを用いて，高真空にしたキャニスターに大気試料を 24 時間一定流量で採取する加圧採取法，バックグラウンドとした白神山地については，キャニスターに短時間で採取するグラブサンプリング法である。

分析は GC/MS（SIM モード）法で，大気試料濃縮装置は Tekmar-Dohrmann 社製の AUTOCan，GC/MS は㈱島津製作所製の GCMS-QP5050A である。分析システムの概念図を **Fig. 2** に示した。測定は，キャニスターを大気試料濃縮装置に接続し，大気試料中の VOCs を液体窒素で冷却した濃縮トラップ（Tenax 樹脂充填）に吸着させて濃縮した後，加熱脱着して GC/MS に導入して行われている。試料の濃縮条件を **Table 1** に，GC/MS の測定条件を **Table 2** に示した。また，定量値の算出は，TO-14[1] に示されているレスポンスファクター法に準じている。

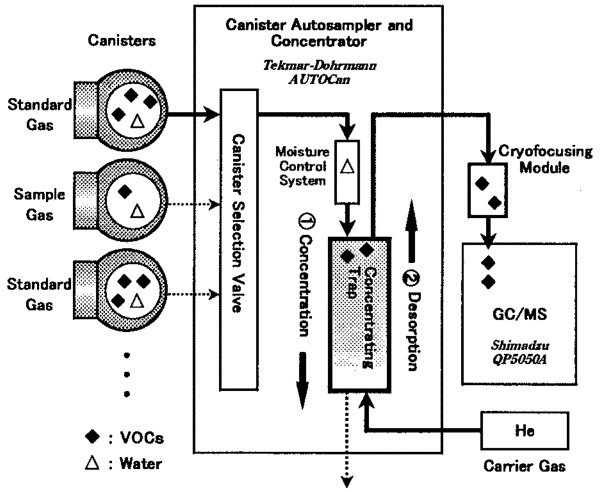

Fig. 2 Analytical system for VOCs in ambient air.

Table 1 Operating conditions for sample concentrator.

Sample concentrator : AUTOCan (Tekmar-Dohrmann)	
Trap cool temperature	: -100 ℃
Sample transfer flow	: 65 mL/min
Sample volume	: 400 mL
Internal standard volume	: 100 mL
Drypurge flow	: 20 mL/min
Drypurge temperature	: -20 ℃
Drypurge time	: 3 min
Cryo cool temperature	: -185 ℃
Trap desorb temperature	: 200 ℃
Trap desorb time	: 6 min
MCS temperature	: 40 ℃
Cryo inject temperature	: 200 ℃
Cryo inject time	: 2 min
MCS bake temperature	: 250 ℃
Trap bake temperature	: 220 ℃
Trap bake time	: 20 min
MFC standby flow	: 5 mL/min

Table 2 Operating conditions for GC/MS.

GC/MS: GC-17A/GCMS-QP5050A (Shimadzu)		
Column	: AQUATIC (60 m × 0.25 mm I.D. Df = 1.0 μm)	
Oven temperature	: 40 ℃→ 3.5 ℃/min → 80 ℃(4 min hold)→ 6 ℃/min → 120 ℃→ 15 ℃/min → 200 ℃ (10 min hold)	
Carrier gas	: He (120 kPa)	
Injection mode	: Direct injection	
Ionization method	: EI (70 eV)	
Interface temperature	: 230 ℃	
SCAN condition		
Mass Range	: 35 - 300	
Scan interval	: 0.5 sec	
Scanning speed	: 500 a.m.u./sec	
Detector gain	: -1.20 kV	
SIM condition		
SIM interval	: 0.2 sec	
Detector gain	: -1.30 kV	
Compound	Quantitative monitor ion	Referential monitor ion
Vinyl chloride	62	64
1,3-Butadiene	54	53
Dichloromethane	84	86
Acrylonitrile	53	52
Chloroform	85	83
1,2-Dichloroethane	62	64
Benzene	78	77
Trichloroethylene	130	95
Toluene-d_8 (Internal standard)	98	100
Tetrachloroethylene	66	129

3. 結果および考察

VOCs 9化合物の年間の濃度変化をバックグラウンドレベルと合わせて Fig. 3に示した。バックグラウンドレベルとしての値は，白神山地での 3 回の測定値の平均値ではなく，最小値と最大値の範囲とした。各 VOCs についてバックグラウンドレベルと比較したところ，(1) バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く，かつ，環境基準値等各種基準値付近の濃度で検出されたもの（ベンゼン，1,3-ブタジエン，アクリロニトリル），(2) バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高いが，各種基準値を大幅に下回っていたもの（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），(3) バックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルのもの（塩化ビニルモノマー，クロロホルム，1,2-ジクロロエタン）の3つに大別することができた。

3.1 ベンゼン，1,3-ブタジエン，アクリロニトリル

ベンゼンは，(A)，(B) の一般環境および (C) の固定発生源周辺では年平均値が 0.5 ppbv であり，バックグラウンド（0.2 ppbv 前後）よりも 0.3 ppbv 高かった。また，(D)の沿道では，年平均値が 0.8 ppbv でバックグラウンドよりも 0.6 ppbv 高かった。いずれのモニタリング地点も年平均値では環境基準値（20 ℃において 3 μg/m^3，これを ppbv に換算すれば 0.92 ）を満たしていた。季節的には，夏に低く，秋に高くなる傾向がみられ，(D) 地点は秋だけでなく冬も高い濃度であった。

1,3-ブタジエンは，(A)，(B) および (C) 地点では年平均値が 0.06 ～ 0.08 ppbv，(D) 地点では 0.1 ppbv で，バックグラウンド（0.005 ppbv 未満）よりも著しく高い濃度レベルであった。1,3-ブタジエンには環境基準値が設定されていないが，参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度（0.04 μg/m^3 すなわち 0.018 ppbv）を用いると，いずれのモニタリング地点も年平均値でこの値を大きく超えていた。季節的には，ベンゼンと同様に夏に低く，秋に高くなる傾向がみられ，沿道の地点では秋だけでなく冬も高い濃度であった。

アクリロニトリルは，(A)，(B) および (C) 地点では年平均値が 0.02 ppbv，(D) 地点では 0.04 ppbv で，バックグラウンド（0.005 ppbv 付近）よりも高い濃度レベルであった。アクリロニトリルには環境基準値が設定されていないが，参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度（0.1 μg/m^3 すなわち 0.045 ppbv）を用いると，いずれのモニタリング地点も年平均値ではこの値を下回っていた。

東京都環境科学研究所が行った都内の有害大気汚染物質の実態調査 [2] では，ガソリンの主成分の一つである 3-メチルペンタンとベンゼンおよび 1,3-ブタジエンの相互の相関が高いことや，これらの化合物が沿道では非常に高い値を示したことなどから，ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは自動車が主な発生源となっていると指摘している。本モニタリングでもベンゼンと 1,3-ブタジエンが似かよった濃度変化のパターンを示し，沿道でのこれらの化合物の濃度はそれ以外の地点よりも高くなっていた。また，沿道において自動車が主要な発生源とされているものに一酸化窒素 (NO) および一酸化炭素 (CO) がある [3,4]。Fig. 4 は (D) 地点の横手自動車排ガス測定局におけるベンゼンと NO および CO の相関，Fig. 5 は同地点での 1,3-ブタジエンと NO および CO の相関であるが，ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは NO や CO と強い相関（相関係数 0.87 ～ 0.89）を示している。これらのことから，沿道におけるベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられる。アクリロニトリルについては，ベンゼンや 1,3-ブタジエンと同様に沿道地点での濃度がそれ以外の地点よりも高かったが，ベンゼンや 1,3-ブタジエンとは異なる濃度変化のパターンを示しており，自動車排気ガスとの関連ははっきりしなかった。

3.2 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

トリクロロエチレンは，各モニタリング地点では年平均値が 0.01 ～ 0.03 ppbv であり，バックグラウンド（0.01 ppbv 未満）よりも濃度が高かった。環境基準値（20 ℃において 200 μg/m^3 すなわち 37 ppbv）との比較では，1/1000 以下の濃度レベルであった。

テトラクロロエチレンは，(A) ～ (D) 地点の順に年平均値が 0.01，0.03，0.02，0.05 ppbv であり，バックグラウンド（0.005 ppbv 前後）に比べて二～十倍高かった。沿道の (D) 地点が最も高かったが，この地点は商業地域になっており，発生源としてはクリーニング所等当該化合物を溶剤として使用する事業所が考えられる。環境基準値（20 ℃において 200 μg/m^3 すなわち 29 ppbv）との比較では，1/1000 前後の濃度レベルであった。

ジクロロメタンは，(A) ～ (D) 地点の順に年平

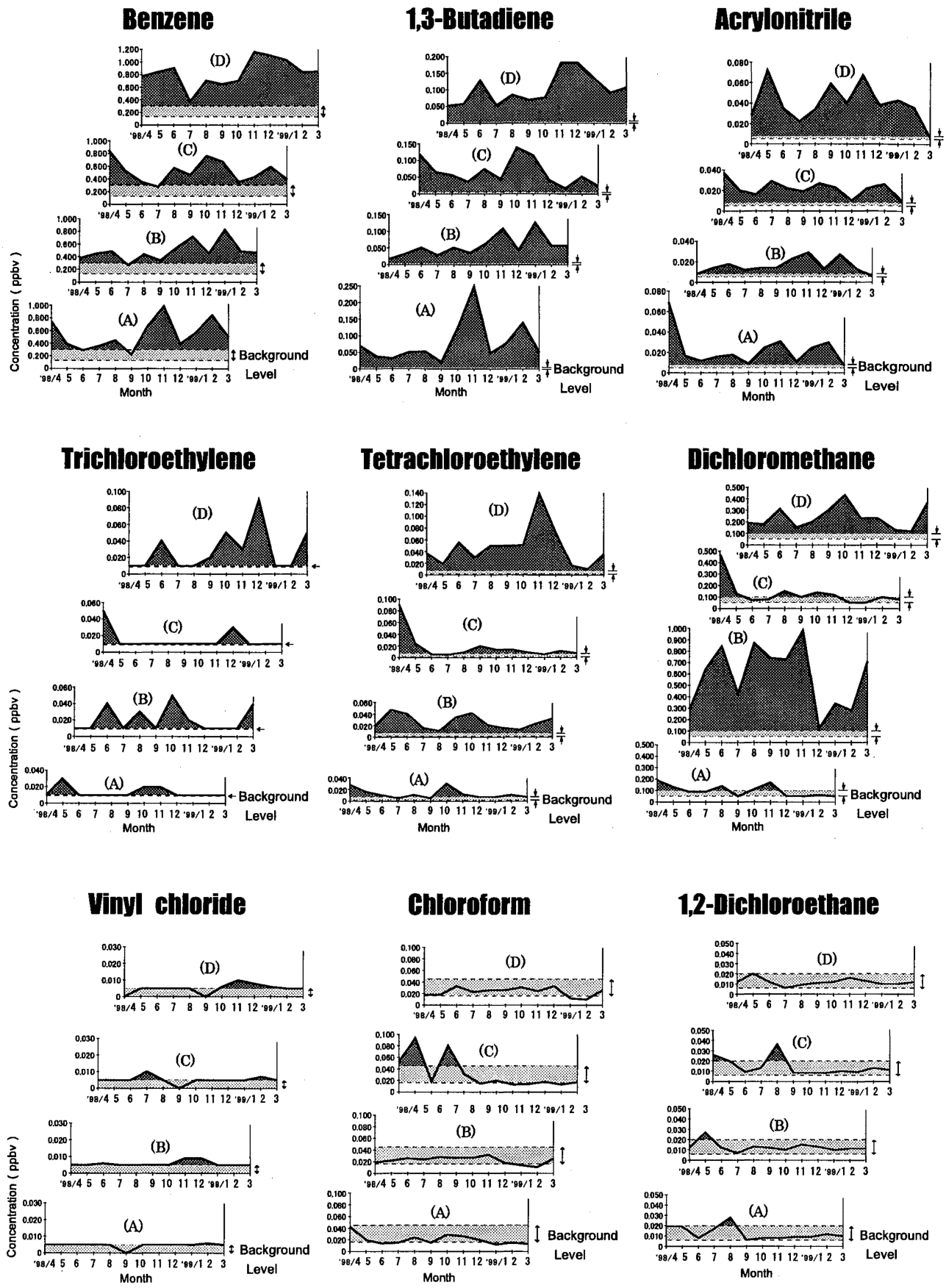

Fig. 3 Concentration of VOCs in Akita Prefecture. (A) and (B): General environmental air monitoring station; (C): source monitoring point; (D): automobile emission monitoring station.

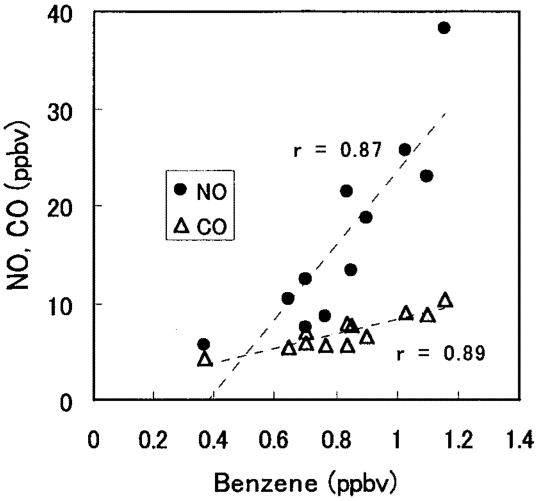

Fig. 4 Comparison of Benzene to NO and CO. Testing was performed at the Yokote automobile emission monitoring station, was during the period from April, 1998 to March, 1999.

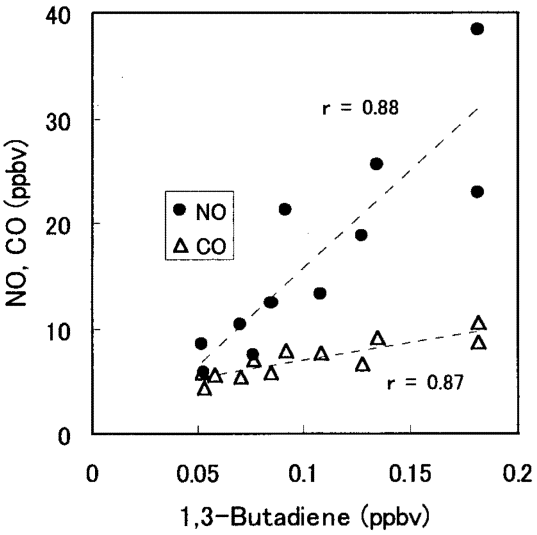

Fig. 5 Comparison of 1,3-Butadiene to NO and CO. Testing was performed at the Yokote automobile emission monitoring station, was during the period from April, 1998 to March, 1999.

均値が 0.1, 0.6, 0.1, 0.2 ppbv とバックグラウンド（0.07 ppbv 前後）よりも濃度が高く，特に（B）地点の濃度が突出していて変動も大きかった。ジクロロメタンは溶剤，洗浄剤等の用途があるので，(B) 地点の周辺には使用事業所等の発生源が存在するものと考えられる。ジクロロメタンには環境基準値が設定されていないが，参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度（20 μg/m^3 すなわち 5.7 ppbv）と比較すると，各モニタリング地点の年平均値は 1/60 ～ 1/10 程度であり，健康リスク的には低い濃度レベルであった。

3.3 塩化ビニルモノマー，クロロホルム，1,2-ジクロロエタン

塩化ビニルモノマーは，各モニタリング地点では年平均値が 0.005 ppbv 付近であり，バックグラウンド（0.005 ppbv 未満）とほぼ同じであった。塩化ビニルモノマーには環境基準値が設定されていないが，参考値としてオランダ大気環境目標濃度（1 μg/m^3 すなわち 0.38 ppbv）と比較すると，各モニタリング地点の年平均値は 1/80 程度であった。

クロロホルムは，各モニタリング地点では年平均値が 0.02 ～ 0.03 ppbv であり，バックグラウンド（0.02 ～ 0.04 ppbv）とほぼ同じ濃度レベルであった。クロロホルムには環境基準値が設定されていないが，参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度（0.4 μg/m^3 すなわち 0.08 ppbv）と比較すると，各モニタリング地点の年平均値は 1/4 ～ 1/3 程度であった。

1,2-ジクロロエタンは，各モニタリング地点では年平均値が 0.01 ppbv 付近であり，バックグラウンド（0.006 ～ 0.02 ppbv）とほぼ同じ濃度レベルであった。1,2-ジクロロエタンには環境基準値が設定されていないが，参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度（0.4 μg/m^3 すなわち 0.10 ppbv）と比較すると，各モニタリング地点の年平均値は 1/10 程度であった。

4. まとめ

白神山地の世界遺産登録地域での測定データをバックグラウンドレベルとして，秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物（9 化合物）のモニタリング測定データを評価した。その結果は以下のとおりであった。

1) ベンゼン，1,3-ブタジエンおよびアクリロニトリルの 3 化合物は，バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く，環境基準値や各種参考基準値付近で検出された。また，ベンゼンと 1,3-ブタジエンは，自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられた。
2) トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンおよびジクロロメタンの 3 化合物はバックグラウンドレベルに比べて数倍から十倍程度濃度が高かったが，各種基準値よりはかなり低いレベルであった。

3) 塩化ビニルモノマー，クロロホルムおよび 1,2-ジクロロエタンの 3 化合物は，バックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルであった。

モニタリングでの測定データをバックグラウンドレベルと比較することによって，発生源からの影響の有無や影響の程度について評価を行うことができた。発生源からの影響のみられた化合物については，今後もモニタリングデータの推移に注意するとともに，発生源の分布と排出実態を把握し，環境中での挙動の解明や，排出抑制に向けての一層の取り組みが必要と考える。

なお，本報告は，第 40 回大気環境学会年会（1999 年，津市）において発表した内容をまとめたものである。

文　献

1) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using SUMMA passivated canister sampling and gas chromatographic analysis. (TO-14), 1988.

2) 星純也，泉川碩雄：東京都における有害大気汚染物質の実態調査（その 1），東京都環境科学研究所年報 1997，65-73, 1997.

3) 和田攻，奥田典夫：環境汚染物質の生体への影響－窒素酸化物－，東京化学同人，pp. 18-24, 1979.

4) 鈴木庄亮，兜真徳：環境汚染物質の生体への影響－一酸化炭素－，東京化学同人，pp. 28-30, 1979.