

長野県における大気中揮発性有機化合物の挙動

村上隆一¹・佐々木一敏¹・土屋としみ²・原田 勉³・横内陽子⁴

長野県では1997年以降県内各地点で揮発性有機化合物の調査を継続している。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-ブタジエン及び1,2-ジクロロエタンの挙動について解析を行ったところ、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び1,3-ブタジエンに減少傾向がみられた。全国の大気中濃度との比較では、松本渚交差点のベンゼン、岡谷市のトリクロロエチレン及びジクロロメタンが高い傾向にあった。

また、北アルプスの八方尾根における調査では、ベンゼン及びジクロロメタンで、時折突発的に高い濃度が観測された。近傍の発生源がほとんど皆無なことから、他地域からの影響が考えられた。HFC134aやHCFC142bについては、環境省の調査（北海道）で増加していることが知られているが、八方尾根においても増加傾向がみられた。

キーワード：長野県，八方尾根，揮発性有機化合物，有害大気汚染物質

1. はじめに

長野県では、1997年以降、長野県有害大気汚染物質常時監視測定計画に基づき大気汚染防止法で定める有害大気汚染物質を中心に揮発性有機化合物のモニタリング調査を実施している。測定地点は一般環境4地点、沿道1地点及び工業地域1地点の計6地点であり、30物質（表1）の大気中濃度を測定している。また、国立環境研究所との共同研究により1998年以降バックグラウンド地点として山岳地帯である北アルプスの標高1850mに位置する国設八方尾根酸性雨測定所において揮発性有機化合物の調査を継続している。本報告ではこれまでの調査した結果をもとに、県内における揮発性有機化合物の挙動について解析した。

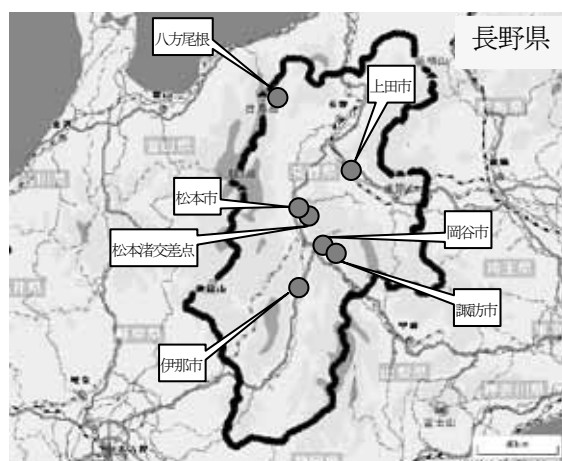


図1 測定地点

2. 調査方法

2.1 測定地点

- 一般環境：4地点（松本市，諏訪市，伊那市，上田市）
- 沿道：1地点（松本渚交差点）
- 工業地域：1地点（岡谷市）
- 山岳地帯：1地点（八方尾根）

図1に長野県内の測定地点を示す。

2.2 採取方法

あらかじめ減圧した内容量6Lのキャニスター（SUMMA処理）を使用し、パッシブサンプラー（約3mL/min）にて24時間連続採取した。

八方尾根については内容量3Lのキャニスター（電解複合研磨処理）を使用し、ポンプによる加圧採取を行った（採取時間は約1分）。

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
 2 長野県環境保全研究所 食品・生活衛生部 〒380-0944 長野市安茂里米村1978
 3 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村1978
 4 国立環境研究所 〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

八方尾根及びその麓周辺の調査については、あらかじめ減圧した内容量 1L のキャニスター（不溶性溶融シリカ薄膜処理）を使用し、パッシブサンプラー付けずにバルブを開放し採取した（採取時間は約 20 秒）。

2.3 分析方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾に従い、全自動大気濃縮装置が接続したガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）にキャニスター内の試料を導入し分析を行った。内標準物質にはトルエン-d8を使用した。

装置

大気濃縮装置：Tekmar AUTOCAN

GC/MS：島津 QP5000

GC 条件

カラム

J&W DB-1 内径 0.25mm × 長さ 60m × 膜厚 1 μm

カラム温度

40℃（5min）— 5℃/min — 140℃ — 15℃/min — 250℃（12min）

2.4 測定物質

測定物質を表 1 に示す。

表 1 測定物質（30 物質）

アクリロニトリル	HFC134a
塩化ビニルモノマー	トルエン
クロロホルム	o-キシレン
1,2-ジクロロエタン	m-キシレン
ジクロロメタン	p-キシレン
テトラクロロエチレン	スチレン
トリクロロエチレン	エチルベンゼン
1,3-ブタジエン	塩化メチル
ベンゼン	臭化メチル
HCFC22	ヨウ化メチル
HCFC123	硫化メチル
HCFC141b	イソブレン
HCFC142b	プロモホルム
HCFC225ca	四塩化炭素
HCFC225cb	1,2-ジクロロプロパン

3. 結果及び考察

3.1 都市域における有害大気汚染物質の挙動

大気汚染防止法で環境基準が定められたベンゼン

、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンの年平均値の経年変化を図 2 から図 5 に示す。長野県平均（一般環境）は一般環境 4 地点の平均、全国平均（一般環境）、全国平均（沿道）及び全国平均（発生源周辺）は環境省により集計された年平均値²⁾を使用した。引用している PRTR のデータ³⁾は特に記述がないものは平成 20 年度の大気排出量を使用している。

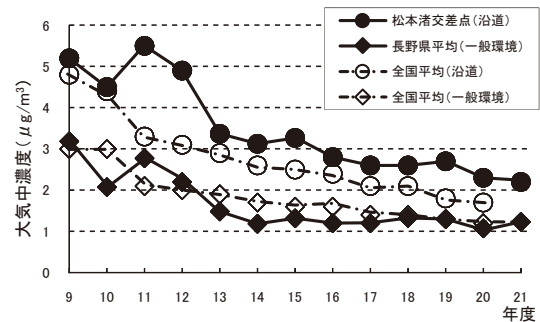


図 2 ベンゼンの経年変化

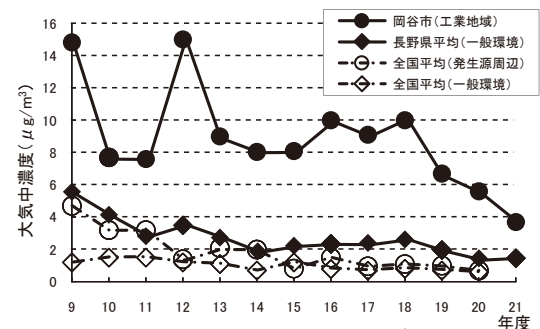


図 3 トリクロロエチレンの経年変化

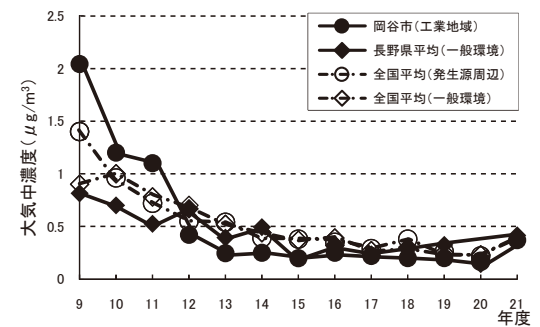


図 4 テトラクロロエチレンの経年変化

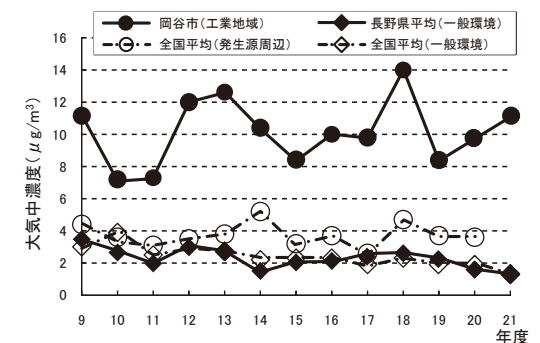


図 5 ジクロロメタンの経年変化

ベンゼンの大気中への排出源は主に事業場及び自動車由来が考えられるが、平成20年度PRTRデータ³⁾によれば、県内の測定地点周辺には排出源となる事業場はほとんど存在しないことから、主に自動車排ガス由来であると考えられる。

このことは、平成12年1月のガソリン中ベンゼン含有率許容限度の引き下げ(5%以下→1%以下)以降、全国的に大気中濃度が顕著に減少していることから明らかである(図2)。

沿道の測定地点である松本渚交差点においても平成13年度以降大きく減少したが、全国の沿道地点平均と比較するとかなり高く、平成15年度までは測定開始から7年連続して年平均値で環境基準(基準値:3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を上回る状況が続いた。

松本渚交差点は主要道路(国道19号線及び158号線)が交差しており、平日1日あたりの交通量が約46,000台(平成17年度長野県道路交通センサス)と県内で最も交通量が多く渋滞の起きやすい交差点である。

平成14から16年度にかけて交差点に隣接した事業場が撤去され複合型商業施設が建設されたが、この整備により交差点付近の風の流が改善され、平成16年度以降は環境基準を下回るようになった。⁴⁾しかし、平成20年度においても年平均値は2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、全国の沿道の平均値(1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)よりかなり高い。土屋ら⁴⁾は同交差点におけるベンゼン濃度を一酸化炭素や風速等の関連データから予測し、交通量が現状のままであれば環境基準値はぎりぎり下回ると推定しているが、今後の交通量の変化にも注目していく必要がある。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンは主に金属部品等の溶剤として使用されている。県内におけるPRTRデータによる大気への排出量はそれぞれ271,731kg、52,980kg及び469,060kgである。

トリクロロエチレン(図3)は精密機械の関連企業等が多い岡谷市においてモニタリング当初から高濃度を示していたが、平成19年度以降大気中濃度の減少がみられる。PRTRのデータによれば同市における大気排出量は平成16年に51,100kgであったが、平成19年度では27,020kgに減少しており測定結果と連動していた。しかし、平成20年度の年平均値は5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で全国の発生源周辺測定地点中第3位と依然高い値を示している。

テトラクロロエチレンは主にドライクリーニング

溶剤、化学繊維製品用仕上加工剤及び金属部品の洗浄剤で使用されてきた。当県においては他の二つの塩素系溶剤よりも最も大気排出量が少ない。大気中濃度(図4)は当県も全国平均値同様減少しており、平成20年度の全国平均(一般環境)値の0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、当県では0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とやや低い値であった。

ジクロロメタンの一般環境における大気中濃度(図5)は全国平均値とほぼ同程度の値であり、調査開始以降横ばい傾向にある。岡谷市では全国平均値(発生源周辺)に比べかなり高い値で推移しており、平成20年度の濃度は10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、全国の発生源周辺測定地点中第3位であった。岡谷市におけるPRTRのデータによれば、大気への排出量が平成16年以降ほとんど減少しておらず(35,300~41,200kg)、主要な要因ではないかと考える。

環境省中央環境審議会では指針値が定められている1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、アクリロニトリル及び塩化ビニルモノマーの年平均値の経年変化を図6から図10に示す。

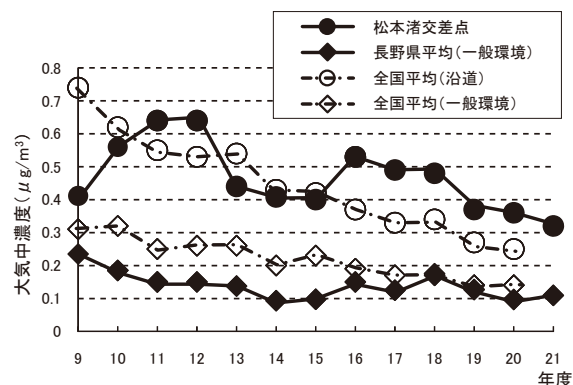


図6 1,3-ブタジエンの経年変化

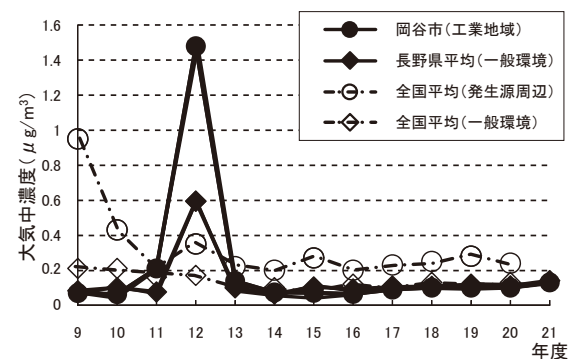


図7 1,2-ジクロロエタンの経年変化

1,3-ブタジエンは合成ゴムや合成樹脂の原料として使用されるが、県内においてはPRTRデータからは大気への排出量がない。しかし、自動車等の排ガ

ス中に含まれるため、沿道において濃度が高くなりやすい。そこで、図6に松本渚交差点における経年変化を示した。沿道の全国平均値は大きな減少傾向を示しているが、渚交差点においてはその変化が小さく、平成20年度の年平均値は $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均(沿道)の $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に比べ高いレベルであった。一般環境においては長野県も全国平均値とほぼ同様の傾向を示した。

1,2-ジクロロエタンは主に塩化ビニルモノマー製造の原料である。PRTRデータによると県内において大気への排出量はない。図7に大気中濃度の経年変化を示す。岡谷市では平成12年度に年平均値で $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と特異的に高い値を示した。平成12年度は10月から3月にかけて近隣の諏訪市でも高濃度の値を観測しており、特異的な現象と考えられるが原因は不明である。12年度を除くと一般環境及び岡谷市とも一般環境の全国平均値と同程度の値で推移している。

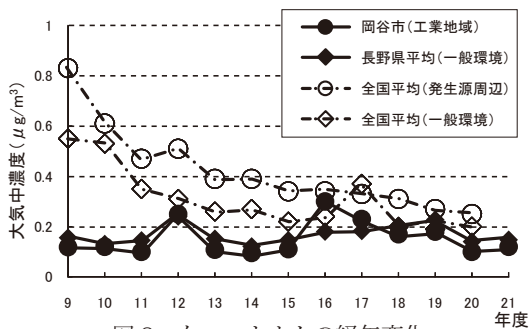


図8 クロロホルムの経年変化

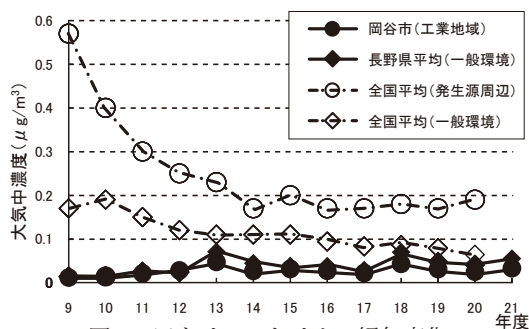


図9 アクリロニトリルの経年変化

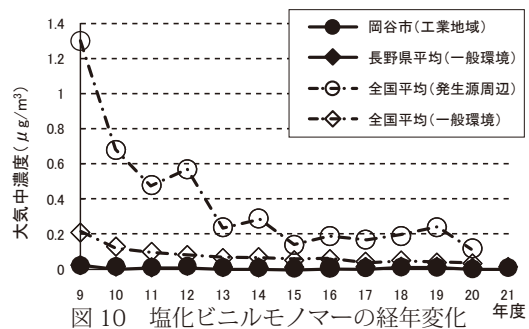


図10 塩化ビニルモノマーの経年変化

クロロホルム(図8)、アクリロニトリル(図9)及び塩化ビニルモノマー(図10)の大気中濃度は当県において、モニタリング当初から全国平均よりも低濃度で推移している。

3.2 長野県一般環境と八方尾根におけるフロン類の挙動

フロン類のうちHFC134a及びHCFC142bの八方尾根及び県内都市部一般環境4地点における大気中濃度を図11及び図12に示す。

HFC134a(図11)は現在もエアコンの冷媒やエアゾール剤等に使用されており、大気中濃度が徐々に増加傾向にある。都市部の一般環境では発生源が近傍にあるため濃度のばらつきが大きい。八方尾根では、周囲に直接的な発生源が皆無であるため、ばらつきが少なく、線形性があり相関係数も良い。八方尾根における測定結果を用いて直線回帰した回帰式(図11)の傾き{単位: $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{日}$ }から求めた年間増加量は $0.020 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。八方尾根の濃度($0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)は2010年1月時点で北海道根室・稚内周辺の濃度($0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁵⁾と同一であり、その前後を比較してもほぼ同程度でありバックグラウンドレベルであると考えられる。

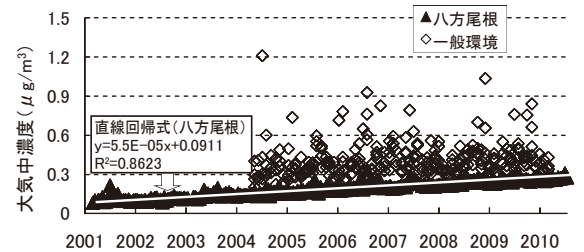


図11 HFC134aの経年変化

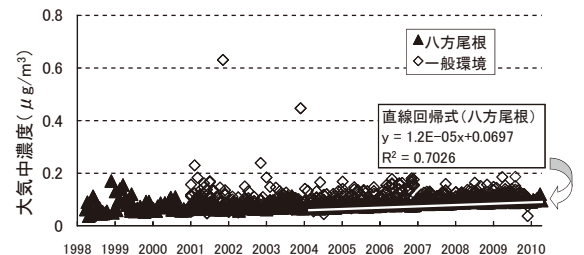


図12 HCFC142bの経年変化

HCFC142b(図12)はオゾン層破壊物質でありモントリオール議定書で2030年全廃を目指して段階的に製造規制がされているが、現在まだ使用可能であり、環境中での濃度の上昇が続いている。モニタリング当初はいずれの地点においても、突発的に

高い濃度がみられ、一般環境においては周辺の発生源、八方尾根については移流の可能性が考えられた。2004年以降八方尾根では突発的に高い濃度が出現しなくなり、北海道根室・稚内周辺の濃度⁵⁾と比較すると、2010年1月時点で八方尾根が0.091 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、北海道が0.088 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度の濃度である。このことから八方尾根の濃度はバックグラウンドレベルと考えられる。また、突発的な高い濃度が見られなくなった2004年1月7日以降の八方尾根の測定結果を用いて直線回帰した回帰式(図12)の傾き{単位： $(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{日}$ }から求めた年間増加量は0.0044 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

3.3 八方尾根における揮発性有機化合物の挙動

八方尾根酸性雨測定所は標高1850mに位置し、周囲に直接的な排出源がほぼ皆無であることから、近傍の発生源の影響をほとんど受けないバックグラウンドレベルの濃度を示すと考えられる。しかし、実際にはベンゼン及びジクロロメタンで時折突発的に高い濃度が出現する場合がある。

図13にベンゼン、図14にジクロロメタンの大気中濃度の経年変化を示す。

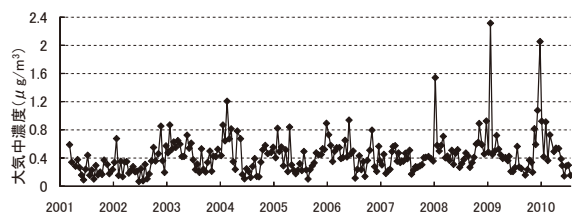


図13 八方尾根におけるベンゼンの経年変化

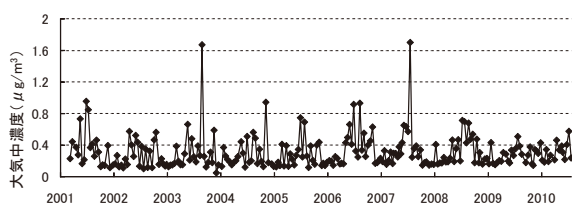


図14 八方尾根におけるジクロロメタンの経年変化

ベンゼンの濃度は2003年以降ほぼ横ばいであり、一般環境4地点との平均濃度を比較すると、一般環境は1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、八方尾根は0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、その濃度は一般環境の約3分の1のレベルである。しかし、時折一般環境の平均値よりも高い濃度(2008年1月8日、2009年1月19日、12月24日)が観測されている。採取時の風向はそれぞれ

れSE, SSE, SEで白馬山麓方向からの風であった。そこで八方尾根への山麓地域からの影響がどの程度あるか把握するため、2009年11月から八方尾根(標高1850m)、その麓2地点(標高830m~770m)及び白馬村(標高730m)でベンゼンの大気中濃度を調査した。図15にその結果を示す。八方尾根における大気中濃度は特に冬季においてその麓や白馬村の濃度とほぼ同じ濃度を示す日があることが分かり、山麓から斜面を上昇する気流により盆地底部から輸送された可能性があった。図13で高い濃度が観測された日においても同様の現象があったのではないかと推測されるが今後さらなる検証が必要である。

ジクロロメタンの濃度は、ほぼ横ばいであり、一般環境4地点との平均濃度を比較すると、一般環境は2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、八方尾根は0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、その濃度は一般環境の約7分の1のレベルである。しかし、時折高い濃度(2003年8月25日、2007年7月17日)が観測されている。採取時の風向は2回ともSEで白馬山麓方向からの風であった。ベンゼンと同時に行っている2009年11月からの調査結果を図16に示す。ベンゼンとは傾向は異なるもの、八方尾根における濃度と麓や白馬村においてほぼ同じ濃度を示す日があることが分かった。これら高濃度についてもベンゼンと同様に上昇気流による輸送の可能性のあるものの今後の検証が必要である。

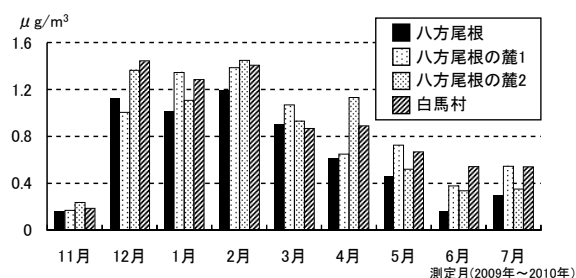


図15 ベンゼンの大気中濃度

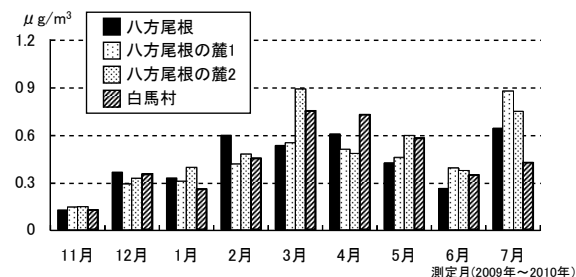


図16 ジクロロメタンの大気中濃度

文 献

4. まとめ

13年に亘る揮発性有機化合物の調査結果から県内の有害大気汚染物質やフロン類の挙動を解析した。揮発性有機化合物の使用にあたっては、有害性の観点から様々な規制が強化されつつあり、その大気中濃度は、それとともに減少傾向がみられる。しかし、県内では松本渚交差点のベンゼン、岡谷市のトリクロロエチレン、ジクロロメタンなど他の都道府県の測定地点と比較した場合に依然高い濃度を示す物質もある。

また、フロン類では現在使用されている物質については確実に大気中濃度が上昇している。これらの物質についてはさらにモニタリングを継続していく必要がある。

八方尾根の調査では、フロン類のHFC134a及びHCFC142bは現在バックグラウンドレベルの濃度を示し、年間増加量はそれぞれ $0.020 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.0044 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ベンゼン及びジクロロメタンにおいては、それぞれ一般環境の約3分の1、約7分の1レベルの濃度を示している。しかし、時折突発的に出現する高い濃度については白馬山麓地域から斜面を上昇する気流により盆地底部から輸送された可能性が考えられ、モニタリングを継続し今後も検証していきたい。

- 1) 有害大気汚染物質測定法マニュアル（平成20年10月）
- 2) 環境省「平成20年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について」参考資料 資料1「モニタリング調査結果の概要（環境基準等が設定されている物質）」：http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h20/ref/ref01.pdf（2011年1月確認）
- 3) PRTR データ分析システムけんさくくん，経済産業省及び独立行政法人製品評価技術基盤機構
- 4) 土屋としみ・原田勉，・野溝春子・笹井春雄・薩摩林光・林弘道・横内陽子（2006）松本市渚交差点における大気中ベンゼン濃度の予測，長野県環境保全研究所研究報告，2：47－51
- 5) 環境省 平成21年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書「第2部 特定物質等の大気中濃度」：http://www.env.go.jp/earth/report/h22-06/2-1_chapter2.pdf（2011年1月確認）

The behavior related to volatile organic compounds of atmosphere in Nagano

Ryuichi MURAKAMI¹, Kazutoshi SASAKI¹, Toshimi TSUCHIYA², Tsutomu HARADA³ and Yoko YOKOUCHI⁴

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

2 Nagano Environmental Conservation Research Institute, Food and Pharmaceutical Sciences Division, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan

3 Nagano Environmental Conservation Research Institute, Recycling Society Division, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan

4 National Institute for Environmental Studies, 16-2 onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan