

京都市における大気中揮発性有機化合物濃度の調査について

三輪真理子¹, 松本正義¹, 三原啓子¹

Air Concentrations of Volatile Organic Compounds in Kyoto City

Mariko MIWA, Masayoshi MATUMOTO, Keiko MIHARA

Abstract : The concentrations of 9 volatile organic compounds (VOCs) in ambient air were measured by the canister method at three detection sites of the Kyoto city every month since October 1997. In addition, since April 2001, numbers of VOCs tested were increased to 44. In Kyoto, tetrachloroethylene concentration was higher compared with the average values in Japan, which might have reflected geographical characteristics and many high-tech-related factories resided in Kyoto. Benzene concentration at the road-side detection point was over the Japanese average every year in Kyoto, but the gradual downward tendency was noted recently, probably due to the lowered benzene concentration in gasoline. When VOCs were compared between urban and rural mountainous areas, CFCs, tetrachloromethane and 1,1,1-trichloroethane were widely detected in both regions.

Key word : 揮発性有機化合物 volatile organic compounds (VOCs), キャニスター canister, ベンゼン benzene, フロン類 CFCs

Ⅰ はじめに

平成8年の大気汚染防止法の一部改正により、地方公共団体には、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付けられ、京都市でも平成9年10月から有害大気汚染物質モニタリング調査を毎月一回市内3地点で実施している¹⁾。

このモニタリング調査対象物質のうち揮発性有機化合物(以後 VOCs)については優先取組物質9物質を容器採取-GC/MS 法(以後キャニスター法)で分析している。平成13年度からはさらに対象物質拡充を目指して、この方法で米国 EPA の規定する VOCs 測定方法 TO-14²⁾ にリストアップされている物質等35物質も追加し、同時分析を行っている。

そこで今回、優先取組物質9物質については平成9年度～14年度の調査結果、それ以外の VOCs については平成13年度～14年度の調査結果、また、都市域と山間域の VOCs 濃度の比較及び平成14年度に実施したフロン類の調査結果についてまとめたので報告する。

Ⅱ 調査方法

1. 調査地点及び期間

1) 有害大気汚染物質モニタリング調査

調査地点及び期間は表1、2に示す。

表1 調査地点

調査地点	地域分類	所在地
衛生公害研究所	一般環境	京都市中京区壬生東高田町
*山ノ内浄水場	固定発生源	京都市右京区山ノ内五反田町
自排局大宮	沿道	京都市中京区錦大宮町
*平成9～10年度は久世工業団地 京都市南区久世築山町		

表2 調査期間

*優先取組物質9物質	平成9年10月～平成15年3月 毎月1回24時間採取
上記以外の VOCs35物質	平成13年4月～平成15年3月 毎月1回24時間採取
*自排局大宮ではベンゼン及び1,3-ブタジエン以外の物質は平成11年4月～平成15年3月	

2) 都市域と山間域の VOCs 濃度調査

調査地点及び期間は表3に示す。

3) フロン類調査

衛生公害研究所	平成14年10月21日～22日	24時間採取
山ノ内浄水場	平成14年11月27日～28日	24時間採取
市役所	平成14年11月26日～28日	24時間採取

¹ 京都市衛生公害研究所 環境部門

表3 調査地点及び期間

調査地点		調査期間
都市域	市役所 京都市中京区上本能寺前町 (一般環境)	平成15年10月20日 ～21日24時間採取
	羽東師ポンプ場 京都市伏見区羽東師古川町 (固定発生源)	同上
	自排局大宮 京都市中京区錦大宮町 (治道)	同上
山間域	京都府京北町字野	平成14年2月9日～10日 流量2.0ml/minで30.5時間採取
	京都府美山町芦生	平成15年10月1日 流量19.5ml/minで4時間採取
	京都市左京区広河原	平成15年10月28日 流量19.5ml/minで3.5時間採取

2. 測定対象物質

測定対象物質は優先取組物質9物質及び米国 EPA の規定する VOCs 測定方法 TO-14 にリストアップされている物質等35物質とし、表4に示す。なお、m-キシレンと p-キシレンは本法では分離不十分なため一物質 (m, p-キシレン) として扱った。

フロン類調査では、特定フロン4物質、代替フロン6物質及びハロン2物質。

表4 測定対象物質

分類	物質名
フロン類	フロン-12
	フロン-114
	フロン-11
	フロン-113
炭化水素	* 1,3-ブタジエン
	* アクリロニトリル
	* ベンゼン
	トルエン
	エチルベンゼン
	m-キシレン+p-キシレン
	o-キシレン
	スチレン
	4-エチルトルエン
	1,3,5-トリメチルベンゼン
	1,2,4-トリメチルベンゼン
	* クロロメタン
	* 塩ビモノマー
有機塩素化合物	プロモメタン
	クロロエタン
	1,1-ジクロロエチレン
	* 3-クロロ-1-プロペン
	* ジクロロメタン
	1,1-ジクロロエタン
	cis-1,2-ジクロロエチレン
	* クロロホルム
	1,1,1-トリクロロエタン
	テトラクロロメタン
	* 1,2-ジクロロエタン
	* トリクロロエチレン
	1,2-ジクロロプロパン
	cis-1,3-ジクロロプロペン
	trans-1,3-ジクロロプロペン
	1,1,2-トリクロロエタン
	* テトラクロロエチレン
	1,2-ジプロモエタン
	モノクロロベンゼン
	1,1,2,2-テトラクロロエタン
	m-ジクロロベンゼン
	p-ジクロロベンゼン
	ベンジルクロライド
	o-ジクロロベンゼン
	1,2,4-トリクロロベンゼン
	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン

*優先取組物質

3. 試料採取法及び分析法

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」³⁾に準拠し、6ℓキャニスターに24時間、大気を減圧採取した(ただし、都市域と山間域の VOCs 濃度調査の採取時間については調査方法の調査期間に示したとおり)。採取した試料を窒素で加圧希釈した後、一定量を試料濃縮導入装置 (Tekmer 社製 AUTOCAN) を用いて GC/MS 装置 (島津製作所製 GCMS-QP5000Ver.2) に導入し、分析した。分析条件は表5のとおりである。

表5 GC/MSの分析条件

カラム	Rtx-624 RESTEK 社製 (60m×0.25mm,1.4μm)
キャリアガス	He(> 99.9999 %)
昇温条件	35℃(4min)→5℃/min→100℃→ 15℃/min→220℃(7min)
イオン化電圧	70eV
測定モード	SIM

Ⅲ 調査結果及び考察

1. 優先取組物質9物質

優先取組物質9物質の平成9年度～14年度の経年変化を図1に示す。全国平均値は「平成14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」⁴⁾による。

クロロホルムは、固定発生源の測定地点が久世工業団地であった平成9年度～10年度は低い値であったが、山ノ内浄水場に変更した平成11年度～13年度の値は全国や他地点での値と比べかなり高濃度であった。山ノ内浄水場付近ではクロロホルムを使用している事業所があることがわかっており、発生源からの汚染が考えられた。しかし、平成14年度ではかなり値が低くなり、他の地点と同程度の値となった。これは、PRTR 法で事業者に対象化学物質の排出量・移動量が義務付けられたため、事業者が排出量削減に努力している効果が表れたのではないかと考えられた。

テトラクロロエチレンは環境基準値200μg/m³を大幅に下回っているが、全地点、全調査期間を通じて、全国の平均値よりかなり高濃度となった。テトラクロロエチレンはクリーニングや金属加工の洗浄等に使用されてきた。京都市域はハイテク関連工場等が多く、また、地形は盆地で南方面以外は山で囲まれており、大気が拡散しにくいといった特徴がある。このため、全国レベルに比べて、高濃度になったのではないかと考えられた。

ベンゼン及び1,3-ブタジエンは自排局大宮で顕著に高く、ベンゼンは毎年、環境基準値3μg/m³を超えた。この

2物質は自動車排気ガスに含まれており、その影響を強く受けていると考えられる。自排局大宮のベンゼンは平成10年度から11年度にかけては横ばいだったのに対して、平成11年度から平成12年度にかけては約24%と大きく減少している。環境庁はガソリン中のベンゼン濃度等を低減化する施策の一つとして、平成12年1月からガソリン中ベンゼン含有率の上限値を5体積%以下から1体積%以下に引き下げ、規制強化を行った⁵⁾。また、太田良らによると、石油連盟の調査による規制化前と規制化目前のガソリン中のベンゼン含有率を比べると約30%減少しており、静岡県ではその期間のベンゼンの値は同割合減少していると報告している⁶⁾が、京都市においても11年度から12年度にかけてのベンゼンの低下割合はガソリン中ベンゼン含有率の低下割合と同程度であった。

また、9物質の中で季節変動のみられたベンゼン及び1,3-ブタジエンの経月変化を図2に示す。これら2物質は全地点で冬季に高くなる傾向がみられた。

2. 優先取組物質9物質以外の VOCs

優先取組物質9物質以外の VOCs35物質のうち、毎月の値が検出下限値未満のもの12物質を除いた23物質について、平成13年度～14年度の結果を図3に示す。

フロン類、1,1,1,-トリクロロエタン、テトラクロロメタン、クロロメタン、クロロエタン及び1,2-ジクロロプロパンは調査期間を通じて大きな濃度変化はみられず、地点間の濃度差もみられなかった(図3その1)。フロン類、1,1,1,-トリクロロエタン及びテトラクロロメタンはオゾン層破壊物質として平成8年末までに全廃されており、京都市内においてバックグラウンド的に存在していると考えられた。

m,p-キシレン、o-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-エチルトルエンはほぼ全期間を通じて自排局大宮が他の2地点に比べて高かった(図3その2)。これらの物質は自動車排気ガスに含まれており、その影響を強く受けていると考えられる。また、これらは、冬季に高い傾向を示した。

エチルベンゼン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、プロモメタン、モノクロロベンゼンは地点間の差はあまりみられなかったが、月によって濃度の変動がみられた(図3その2、その3)。

3-クロロ-1-プロパン、トルエンは全期間を通じて山之内浄水場の値が他の2地点に比べて高く、また月によって、濃度変化が大きかった(図3その3)。これらは合成原料として使用されており、発生源の影響を受けていると考えられる。特に山ノ内浄水場の近辺では PRTR の京都市環

境局への届出情報でトルエンが多く排出されていることがわかっており、その影響によると思われる。

3. 都市域と山間域の VOCs 濃度の比較

都市域と、工場や自動車排気ガス等の影響を受けにくい清浄地と考えられる山間域での VOCs 濃度の比較調査の結果を図4に示す。フロン類、クロロメタン、1,1,1,-トリクロロエタン及びテトラクロロメタンは山間域での値が都市域での値に比べてわずかに低い程度で測定地点間で大きな違いはみられなかった。フロン類、1,1,1,-トリクロロエタン及びテトラクロロメタンの値は、環境省が北海道及び川崎市で測定している値⁷⁾とほぼ等しく、また、他自治体の調査結果^{8)~10)}ともほぼ同程度の値であり、広範囲で均一にバックグラウンド的に存在していることがわかった。

一方、ジクロロメタン、トルエン、エチルベンゼン、スチレンは山間域でかなり低い値を示すのに対して、都市域で高い傾向を示し、特に羽束師ポンプ場で高濃度となった。これらは工場で合成原料や溶剤等に使用されており、その影響を受けていると考えられる。特にトルエンは他の物質と比べてもずっと抜けて高い値を示したが、PRTR の届出情報でも全国、京都府いずれにおいても大気に排出される物質量の第一位であり、それと一致した結果と思われる^{11)~12)}。PRTR の届出情報で次に多く排出されている物質はキシレンだが、グラフでも2番目に高濃度であった。

また、自動車排気ガスに含まれているといわれている、1,3-ブタジエン、キシレン、4-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、及びベンゼンは山間域ではかなり濃度が低く、都市域で高い傾向を示し、自排局大宮で特に高濃度となった。

4. フロン類調査

フロン類には全廃されている特定フロン4物質(CFC11, CFC12, CFC113, CFC114)の他にもオゾン層を破壊するもの、地球温暖化効果のあるものが数多くある。しかし、それらの分析データは少ない¹³⁾。そこで特定フロンの代替品として現在使用されている物質等で分析可能なものを検索した。その結果、特定フロン4物質に加えて代替フロン6物質及びハロン2物質も VOCs44物質の分析条件での GC の昇温条件を変えることで、分離、定量できることがわかった。昇温条件は下に示すとおりで、分析結果については表6に示す。

0℃ (1 min) → 5℃/min → 70℃ → 15℃/min → 230℃ (2 min)

代替フロンについては現在よく使用されていると言われているのが HCFC22, HCFC141b 及び HFC134a であるが、

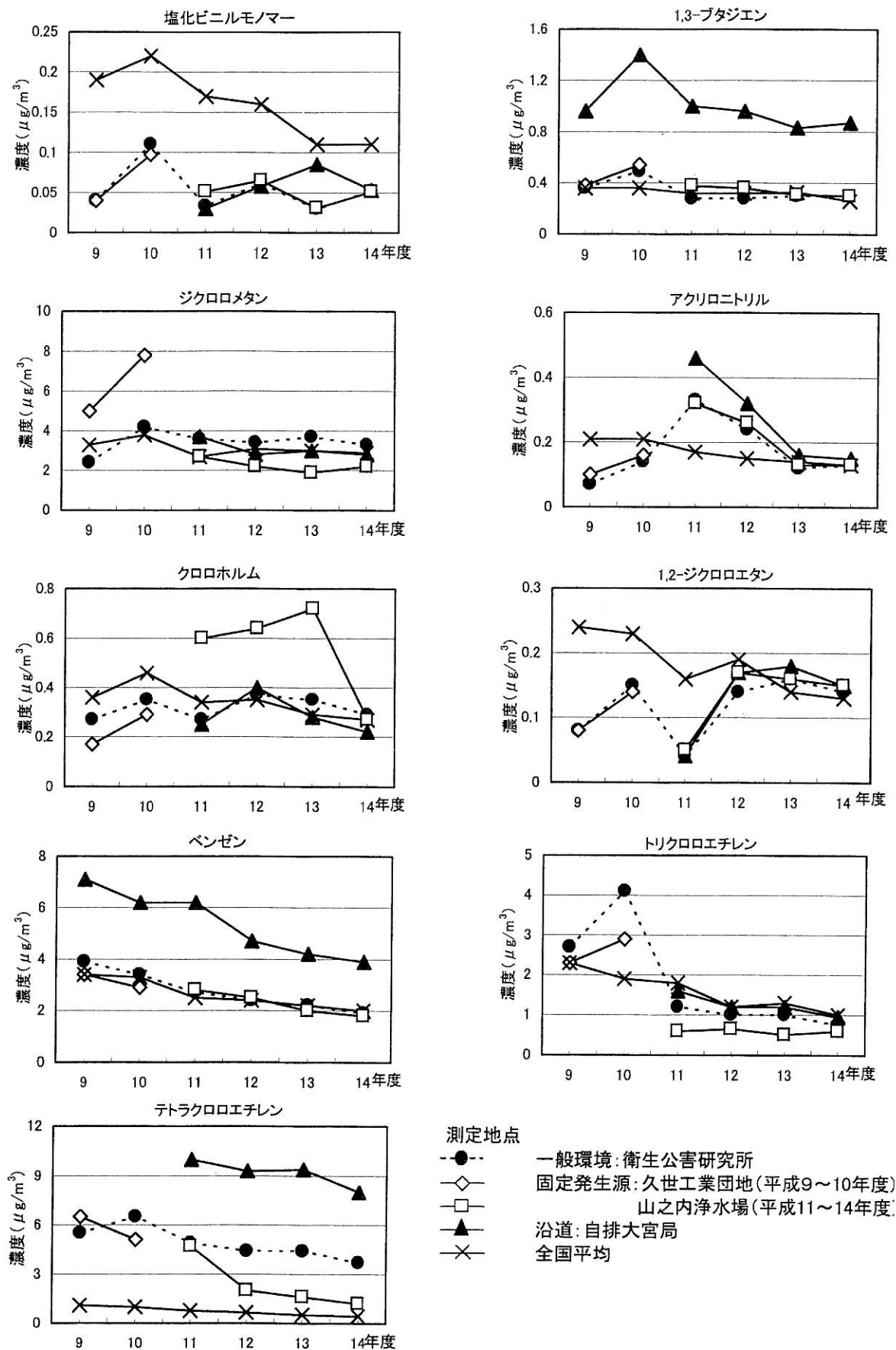


図1 優先取組物質9物質濃度の経年変化

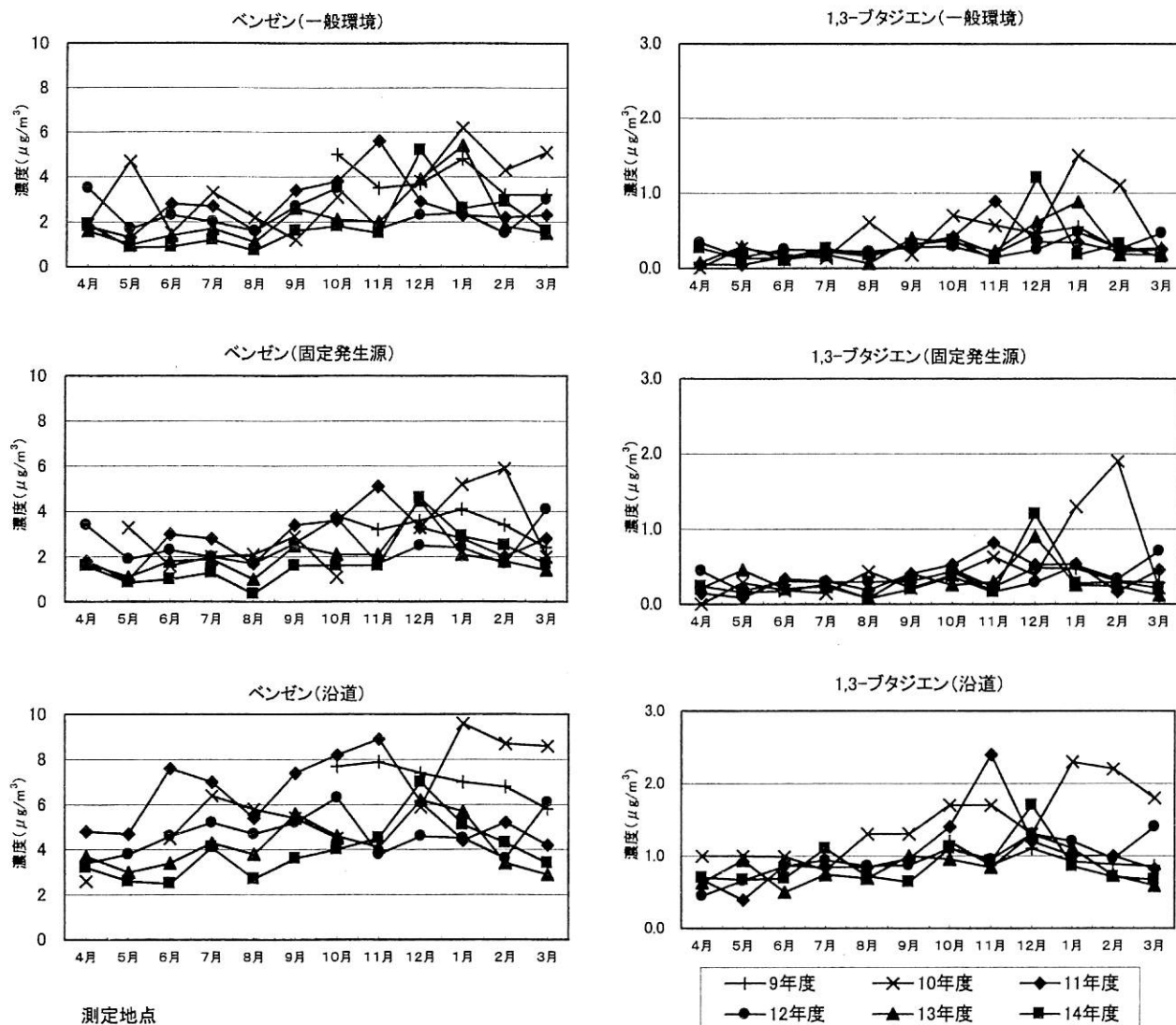


図2 ベンゼン及び1,3-ブタジエンの経月変化

表6の結果においてもこれらの濃度は高かった。

Ⅳ まとめ

1. 優先取組物質9物質

固定発生源で濃度の高かったクロロホルムは平成14年度に急に低下した。これは PRTR 法が施行されたことによって事業者が排出抑制に取り組んだためではないかと考えられた。

テトラクロロエチレンが全国の値と比べると高かった

が、これは、京都市域にハイテク関連の工場等が多く、多量に使用されていたため、また、京都の地形の影響等のためではないかと考えられた。

自排局大宮でのベンゼンは毎年、環境基準値を超えているが、最近、徐々に減少の傾向がみられた。ガソリン中のベンゼン濃度等を低減化する施策が行われた効果があらわれていると考えられた。

2. 優先取組物質9物質以外の VOCs

フロン類等は地点間、調査時期に関わらず、ほぼ一定の値を示した。

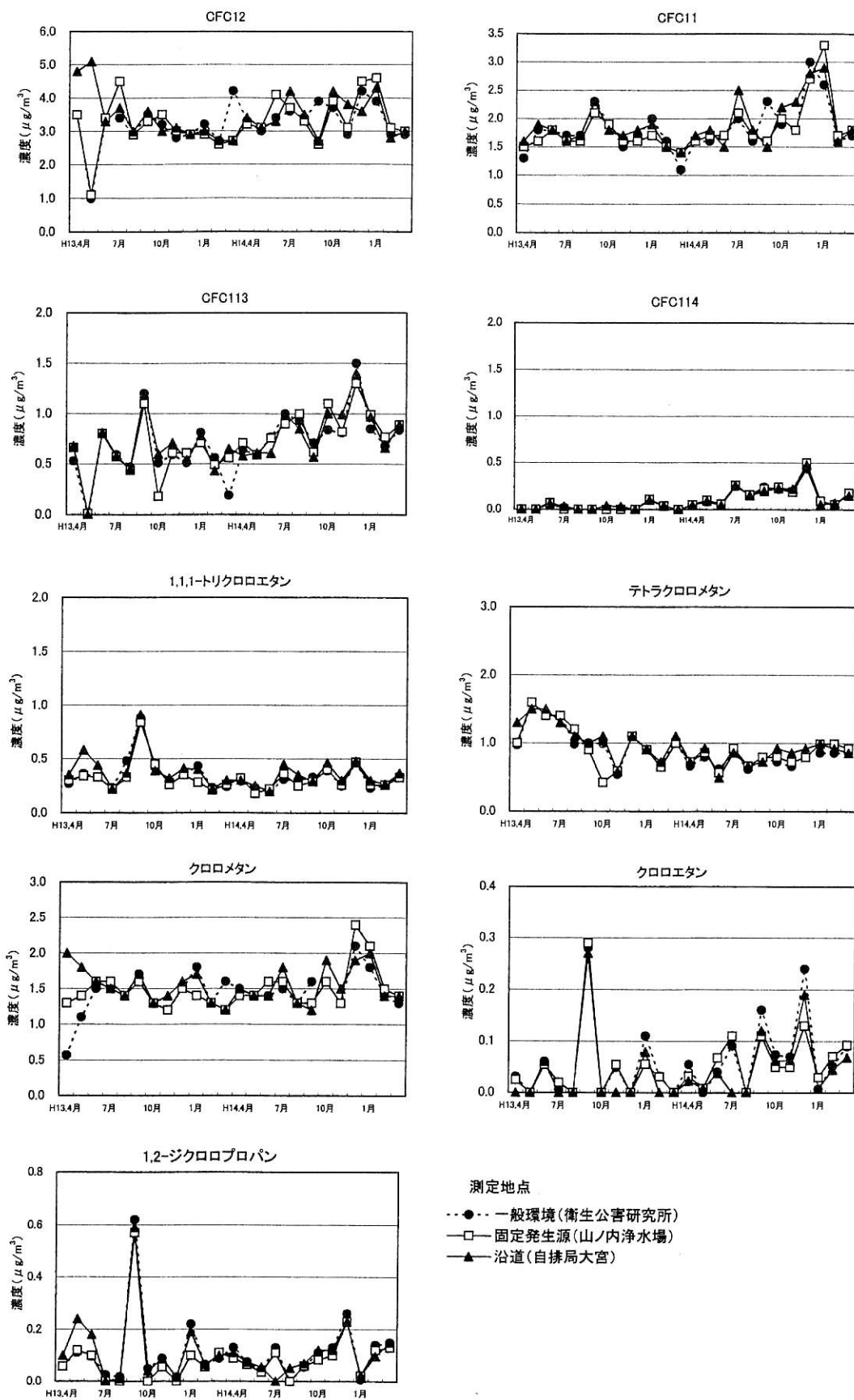


図3 その1 優先取組物質9物質以外のVOCsの濃度変化(平成13年度~平成14年度)

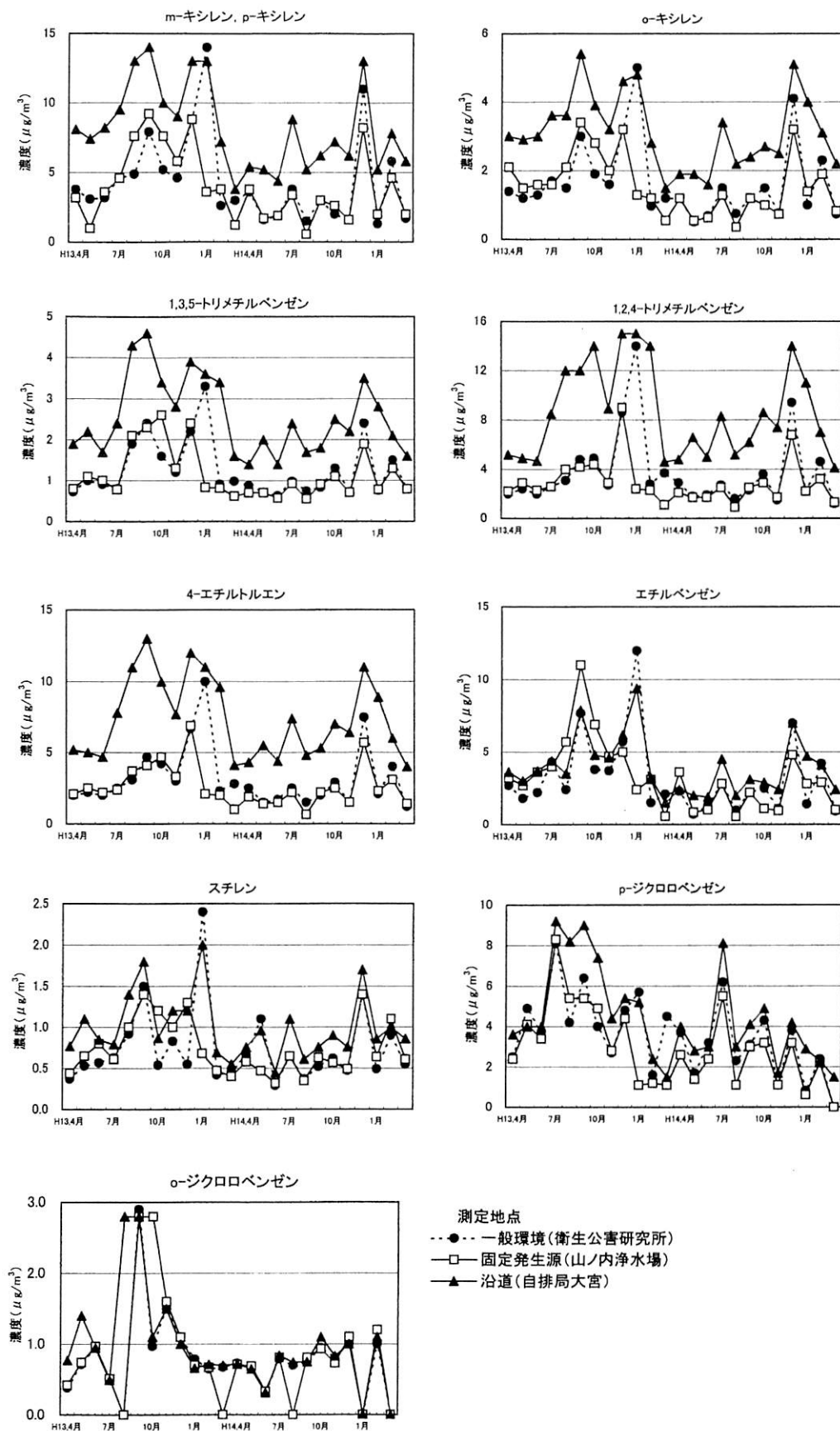


図3 その2 優先取組物質9物質以外のVOCsの濃度変化(平成13年度～平成14年度)

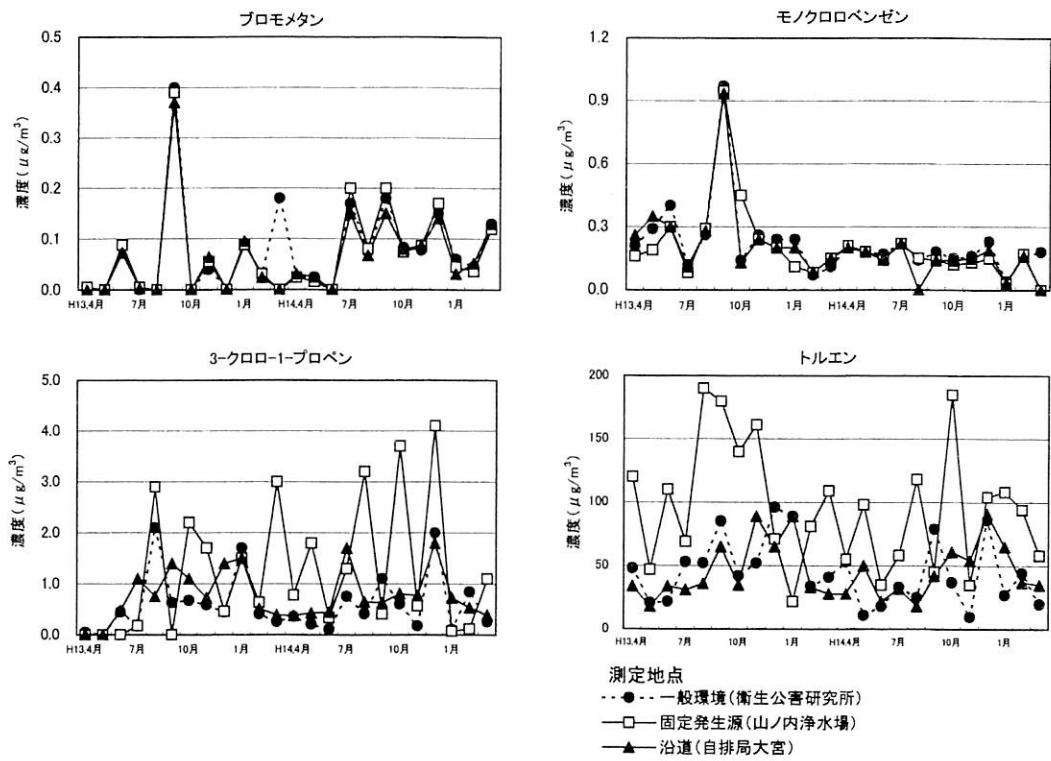


図3 その3 優先取組物質9物質以外のVOCsの濃度変化(平成13年度～平成14年度)

表6 フロン類濃度調査結果(平成14年度秋)

		単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
採取日		10/21	11/27	11/27	11/26	11/27	11/28
採取地点		衛公研	衛公研	山ノ内	市役所	市役所	市役所
特定フロン	CFC11	1.7	2.1	2.1	1.6	2.1	2.7
	CFC12	3.3	4.2	4.1	2.9	3.8	4.3
	CFC113	0.70	0.77	0.83	0.63	0.79	0.87
	CFC114	0.80	0.81	0.75	0.81	0.82	0.83
代替フロン	HCFC21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	HCFC22	1.9	1.5	1.3	1.2	1.2	1.8
	HCFC123	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	HCFC141b	2.0	0.64	0.21	0.88	4.7	0.60
	HCFC142b	0.22	0.16	0.14	0.14	0.16	0.21
	HFC134a	0.72	N.D.	0.36	1.6	1.7	0.79
ハロン	ハロン1211	0.049	0.063	0.094	0.067	0.082	0.065
	ハロン1301	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

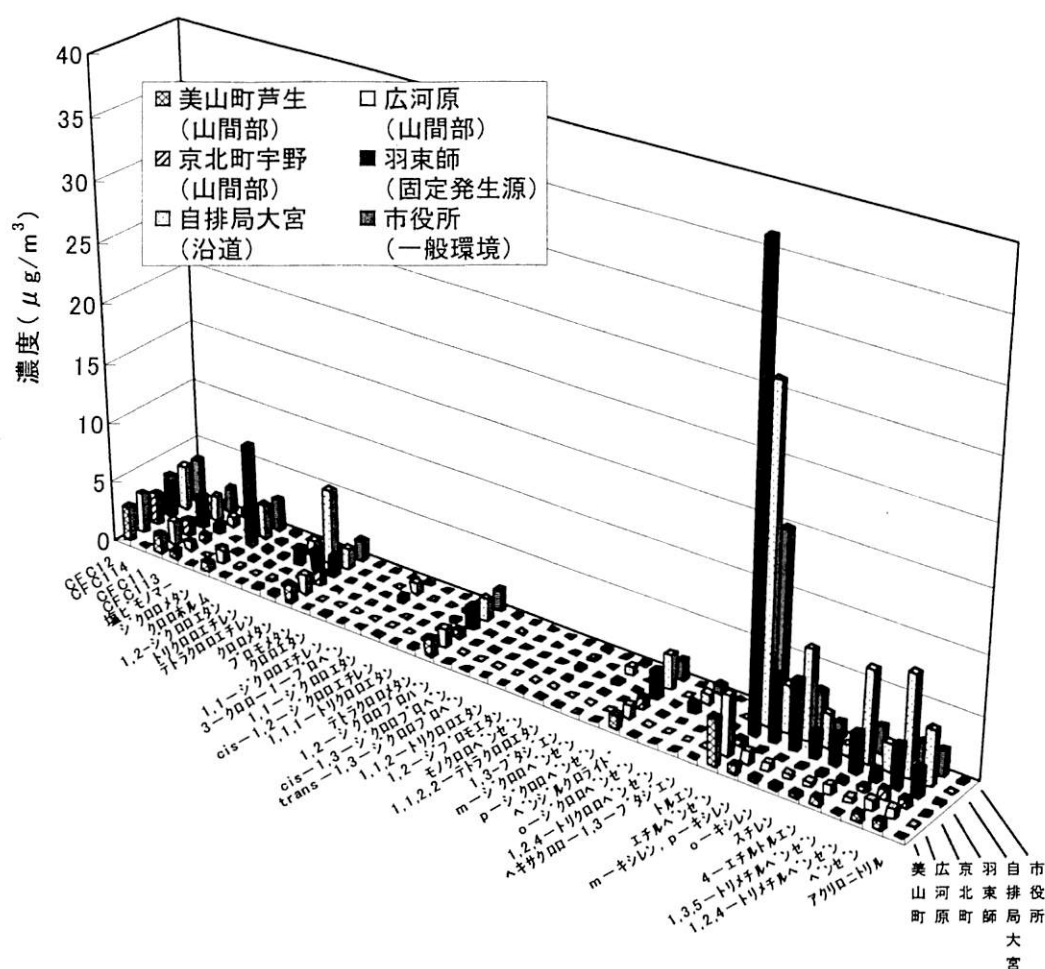


図4 都市域と山間域のVOCs濃度の比較

自動車排気ガスに含まれる1,3,5-トリメチルベンゼン等は自排局大宮の値が高い結果となった。

3. 都市域と山間域のVOCs濃度の比較

フロン類等は山間域においても都市域とほぼ同じ値を示した。これらは広範囲でバックグラウンド的に存在することがわかった。

PRTR法で届出の多かったトルエン、キシレンが特に高い値を示すことがわかり、また、これらは、発生源の近辺で高濃度に存在することがわかった。

4. フロン類調査

特定フロン4種に加えて代替フロン6種及びハロン2種もVOCs44物質分析の昇温条件を変えるだけで分析できることがわかった。

今後もモニタリング対象物質等VOCs44物質の同時分析を継続し、VOCsの汚染実態を把握していきたい。また、今後得られるPRTR届出情報等を参考に、キャニスター法でモニタリングすべき他の物質を検索し、分析を検討し

ていきたいと考えている。

V 参考文献

- 1) 山本暁人, 他: 京都市衛生公害研究所年報, 69, 137-141 (2003)
- 2) U. S. EPA: Compendium of Methods for The Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (TO-14), (1988)
- 3) 環境庁: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル 平成9年2月制定
- 4) 環境省環境管理局大気環境課: 平成14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, 平成15年11月
- 5) 環境庁: 「自動車の燃料の性状に関する許容限度及び自動車の燃料に含まれる物質の量の許容限度」平成7年10月告示, 平成11年7月改正
- 6) 太田良和弘, 他: 静岡県環境衛生科学研究所報告, 43, 73-79 (2000)
- 7) 環境省: 平成14年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書について, 平成15年7月

- 8) 多田納力, 他: 島根県保健環境研究所報, 42, 81-84 (2000)
- 9) 古市裕子, 他: 大阪市立環境科学研究所報告, 64, 21-27(2002)
- 10) 盛田宗利, 他: 川崎市公害研究所年報, 30, 63-68 (2003)
- 11) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 平成13年度 PRTR データの概要—化学物質の排出量・移動量の集計結果一, 平成15年3月
- 12) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 平成14年度 PRTR データの概要—化学物質の排出量・移動量の集計結果一, 平成16年3月
- 13) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質と環境 平成13年度 化学物質分析法開発調査報告書(その1), 153-161 (平成14年10月)