

川崎市における大気中 揮発性有機化合物(VOC)調査について

川崎市環境総合研究所
環境リスク調査課
藤田 一樹

本日のお話

1. 川崎市におけるVOC分析について
2. VOC分析の流れ
3. 調査開始時からの経年推移
 - i) 有害大気汚染物質の優先取組物質
 - ii) オゾン層破壊物質等

本日のお話

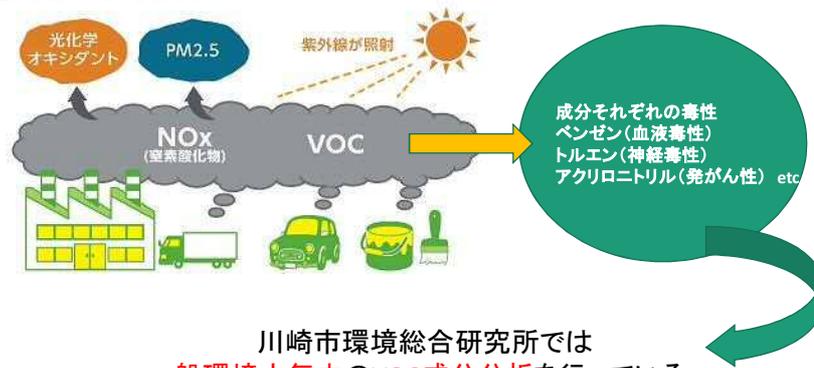
1. 川崎市におけるVOC分析について
2. VOC分析の流れ
3. 調査開始時からの経年推移
 - i) 有害大気汚染物質の優先取組物質
 - ii) オゾン層破壊物質等

1. VOC（揮発性有機化合物）とは？

- ・ Volatile Organic Compounds
- ・ 揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）
- ・ 塗料・印刷用インク・接着剤・クリーニングの洗浄剤・ガソリンなどに含まれる→発生源が多岐にわたる。
- ・ 物質固有の有害性 + PM2.5及びOxの原因物質

VOCの二面性（有害性+原因物質）

二次生成物質による呼吸器毒性etc



川崎市環境総合研究所では
一般環境大気中のVOC成分分析を行っている。

VOC成分分析の法的根拠・・・大気汚染防止法

- 第1章 総則(第1条・第2条)
- 第2章 ばい煙の排出の規制等(第3条~第17条の2)
- 第2章の2 揮発性有機化合物の排出の規制等(第17条の3~第17条の15)
- 第2章の3 粉じんに関する規制(第18条~第18条の20)
- 第2章の4 有害大気汚染物質対策の推進(第18条の21~第18条の25)
- 第3章 自動車排出ガスに係る許容限度等(第19条~第21条の2)
- 第4章 **大気汚染の状況の監視等**(第22条~第24条)
- 第4章の2 損害賠償(第25条~第25条の6)
- 第5章 雑則(第26条~第32条)
- 第6章 罰則(第33条~第37条)
- 附則

大気中の常時監視
(監視項目にVOCが含まれる)

環境大気の常時監視

大気汚染防止法第22条

川崎市の場合は川崎市長

都道府県知事は、環境省令で定めるところにより、大気の汚染（放射性物質によるものを除く。第24条第1項において同じ。）の状況を常時監視しなければならない。

I SO₂、CO、SPM、O_x、NO₂（常時監視項目）

→常時

II PM2.5

→総量（常時）と成分分析（季節ごとに1回、24時間採取を14日間連続）

III 有害大気汚染物質（VOC成分が含まれる）

→優先取組物質について24時間採取を月1回以上

7

有害大気汚染物質について

有害大気汚染物質

「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」で大気の汚染の原因となるもの」

・該当する可能性のある物質 **248物質**

・優先取組物質 **23物質**

248物質の中でも、有害性の程度や我が国の大気環境の状況等に鑑み健康リスクがある程度高いと考えられる物質

- | | | |
|----------------|--------------|---------------|
| ・アクリロニトリル | ・1,2-ジクロロエタン | ・ヒ素及びその化合物 |
| ・アセトアルデヒド | ・ジクロロメタン | ・1,3-ブタジエン |
| ・塩化ビニルモノマー | ・水銀及びその化合物 | ・ベリリウム及びその化合物 |
| ・塩化メチル | ・ダイオキシン類 | ・ベンゼン |
| ・クロム及び三価クロム化合物 | ・テトラクロロエチレン | ・ベンゾ [a] ピレン |
| ・六価クロム化合物 | ・トリクロロエチレン | ・ホルムアルデヒド |
| ・クロロホルム | ・トルエン | ・マンガン及びその化合物 |
| ・酸化エチレン | ・ニッケル化合物 | |

赤字で示したのがVOC

川崎市における有害大気汚染物質の 常時監視環境モニタリング調査

→大気汚染防止法に基づき、年12回(月1回)
市内4地点で24時間連続採取を行う。



優先取組物質の試料採取・分析方法 (分析法が確立されている21物質)

| 優先取組物質 | 試料採取方法 | 分析方法 |
|---|---|---|
| 揮発性有機化合物 (VOC) 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 アクリロニトリル 塩化ビニルモノマー クロホルム 1,2-ジクロロエタン 1,3-ブタジエン 塩化メチル トルエン | 容器捕集 (キャニスター) | 低温濃縮+GC/MS |
| 重金属 水銀及びその化合物 クロム及びその化合物 ニッケル化合物 バリウム及びその化合物 マンガン及びその化合物 ヒ素及びその化合物 | 金アマルガム捕集 ろ紙捕集 (ハイポリウムエアサンプラ及び石英繊維ろ紙) | 加熱脱着+原子吸光分析 圧力容量法+ICP-MS (又はICP発光分析) 圧力容量法+ICP-MS (又は水素化物ICP発光分析) |
| 多環芳香族炭化水素 (PAH) ベンゾ[a]ピレン | | 溶媒抽出+HPLC |
| アルデヒド類 アセトアルデヒド ホルムアルデヒド | 固相捕集 (2,4-ジニトロフェニルラシオン捕集管) | 溶媒抽出+HPLC (又はGC/MS) |
| その他 酸化エチレン | 固相捕集 (臭化水素酸捕集管) | 溶媒抽出+GC/MS |

→ 環総研が分析を担当

赤字・・・環境基準が設定されている物質
青字・・・指針値が設定されている物質

研究所でVOC分析を行うメリット

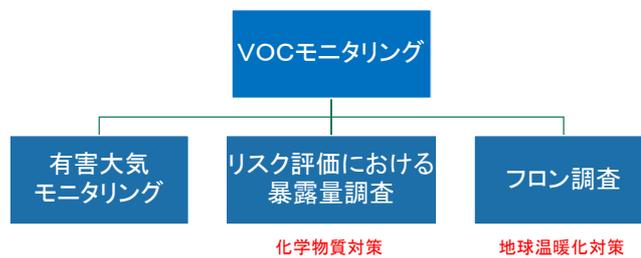


他物質の同時分析が可能！

- ・優先取組物質（VOC11物質）と同時に41物質の分析を行っている。（一例）

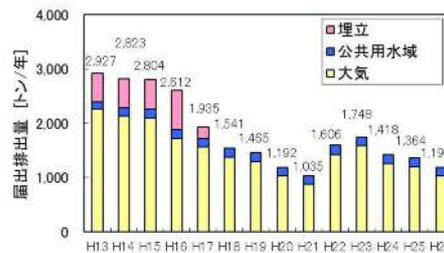
キシレン、n-ヘキサンなど→リスク評価の暴露量調査に活用

CFC-11、CFC-12など→フロン調査に活用



余談 その1

第一種指定化学物質届出排出量の経年推移



| 排出量の上位5物質 | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|--------|-------|----------------|
| 順位 | 物質名 | 排出量[トン/年] | | | 主な用途 |
| | | 大気へ | 公共用水域へ | 排出量合計 | |
| 1 | ノルマル-ヘキサン | 378 | 0 | 378 | 溶剤、ガソリン成分 |
| 2 | トルエン | 133 | 0.043 | 133 | 合成原料、ガソリン成分、溶剤 |
| 3 | キシレン | 120 | 0.23 | 120 | 合成原料、ガソリン成分、溶剤 |
| 4 | 塩化メチル | 71 | 4.5 | 76 | 合成原料、溶剤、発泡剤 |
| 5 | エチルベンゼン | 71 | 0 | 71 | 合成原料、溶剤 |

2014年度
全てVOC

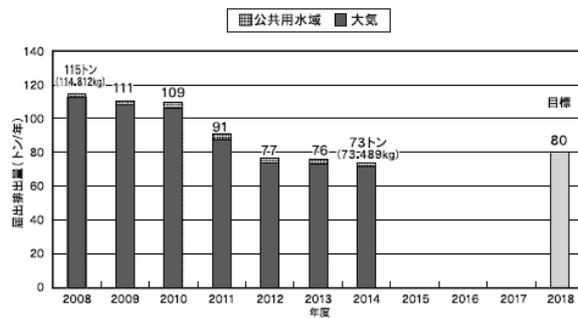
余談 その2

PRTR法における特定第一種指定化学物質(2010年指定)

| | | |
|--------------|-------------|---------------|
| 石綿 | 鉛化合物 | ベリリウム及びその化合物 |
| エチレンオキシド | ニッケル化合物 | ベンジリジン=トリクロリド |
| カドミウム及びその化合物 | 砒素及びその無機化合物 | ベンゼン |
| 六価クロム化合物 | 1,3-ブタジエン | ホルムアルデヒド |
| ダイオキシン類 | 2-プロモプロパン | 塩化ビニル |

赤字は市内でPRTRの届出があるもの 黄地はVOC

特定第一種指定化学物質の環境への総排出量の経年推移



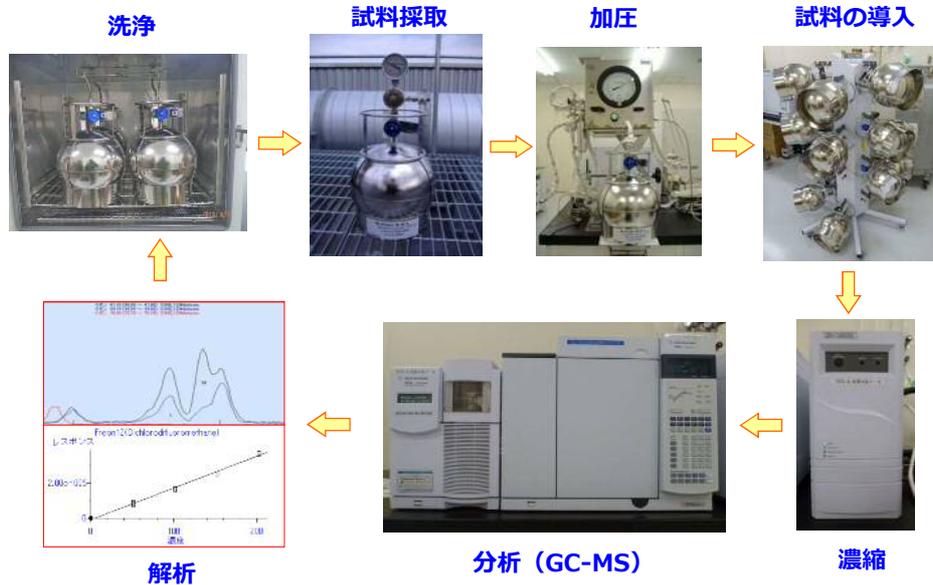
←川崎市環境基本計画において、2008年度から30%削減を目標に設定。2012年に前倒しで達成。

13

本日のお話

1. 川崎市におけるVOC分析について
2. VOC分析の流れ
3. 調査開始時からの経年推移
 - i) 有害大気汚染物質の優先取組物質
 - ii) オゾン層破壊物質等

VOC分析の流れ

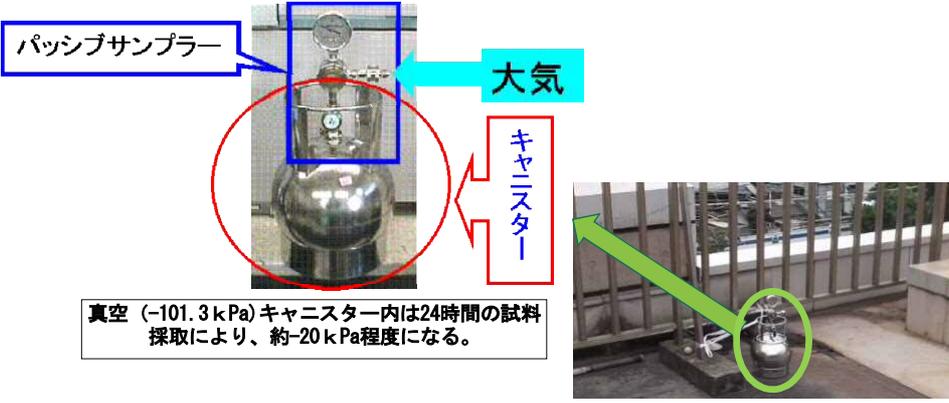


キャニスターの洗浄



100°Cのオーブンでキャニスターを真空引きする。

試料採取方法



パッシブサンプラー

大気

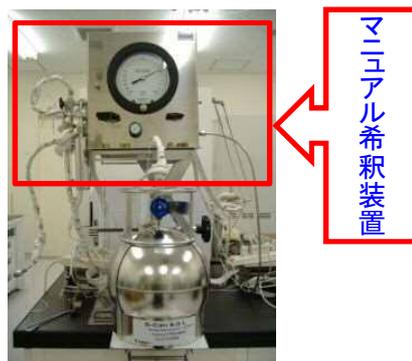
キャニスター

真空 (-101.3 kPa) キャニスター内は24時間の試料採取により、約-20 kPa程度になる。

6Lのキャニスターにパッシブサンプラー(流量調整装置)を取り付け、毎分3mlで24時間採取

The diagram illustrates the sample collection process. It shows a passive sampler (パッシブサンプラー) connected to a 6L canister (キャニスター). The canister is placed in a vacuum environment (大気). A green arrow points to the canister in a photograph on the right, which is circled in green. A text box explains that the vacuum inside the canister is approximately -20 kPa after 24 hours of sampling. Below the diagram, it states that the passive sampler (with a flow rate adjustment device) is attached to the 6L canister, and sampling is performed at 3 ml per minute for 24 hours.

サンプル試料の加圧

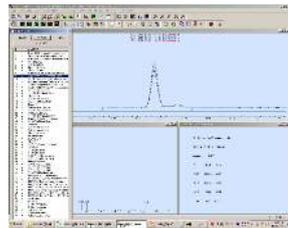


試料採取直後(-20kPa程度)のキャニスターを純窒素で80kPa程度まで加圧する。

分析の流れ

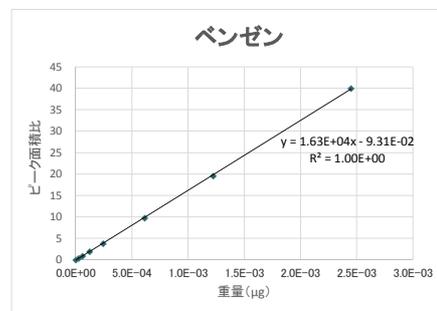


解析

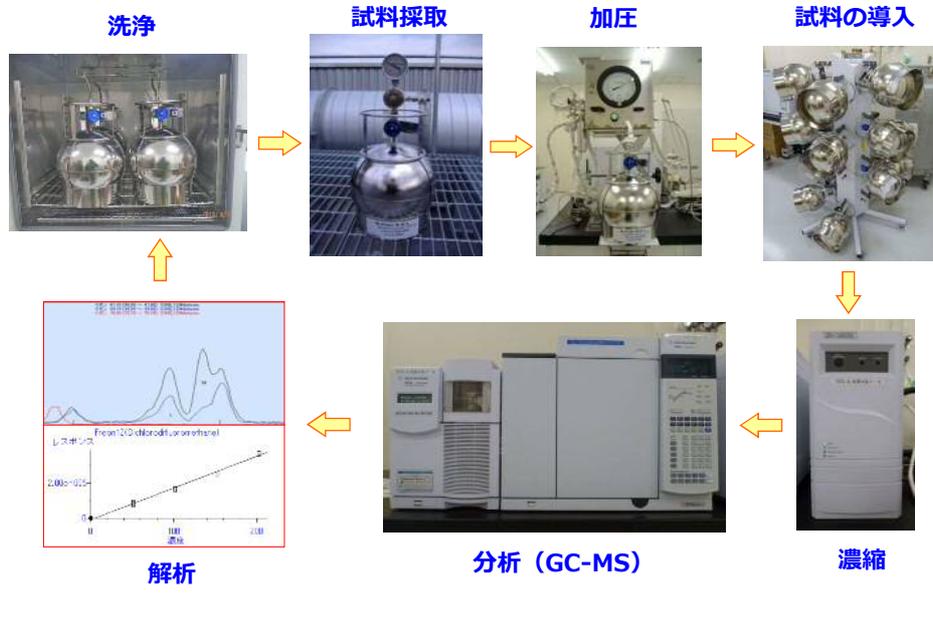


RT(横軸)及びピークの強度(縦軸)から各化学物質の定量を行う。

濃度既知の標準ガスから検量線を作成し、サンプル濃度を求める。



VOC分析の流れ



本日のお話

1. 川崎市におけるVOC分析について
2. VOC分析の流れ
3. 調査開始時からの経年推移
 - i) 有害大気汚染物質の優先取組物質
 - ii) オゾン層破壊物質等

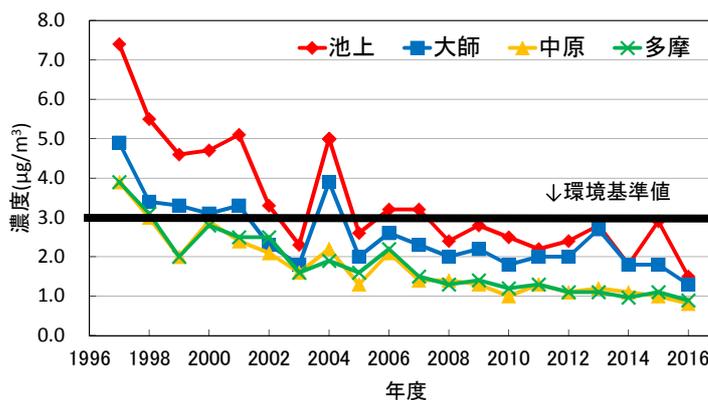
3. 調査開始時からの経年推移 i) 有害大気汚染物質の優先取組物質

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

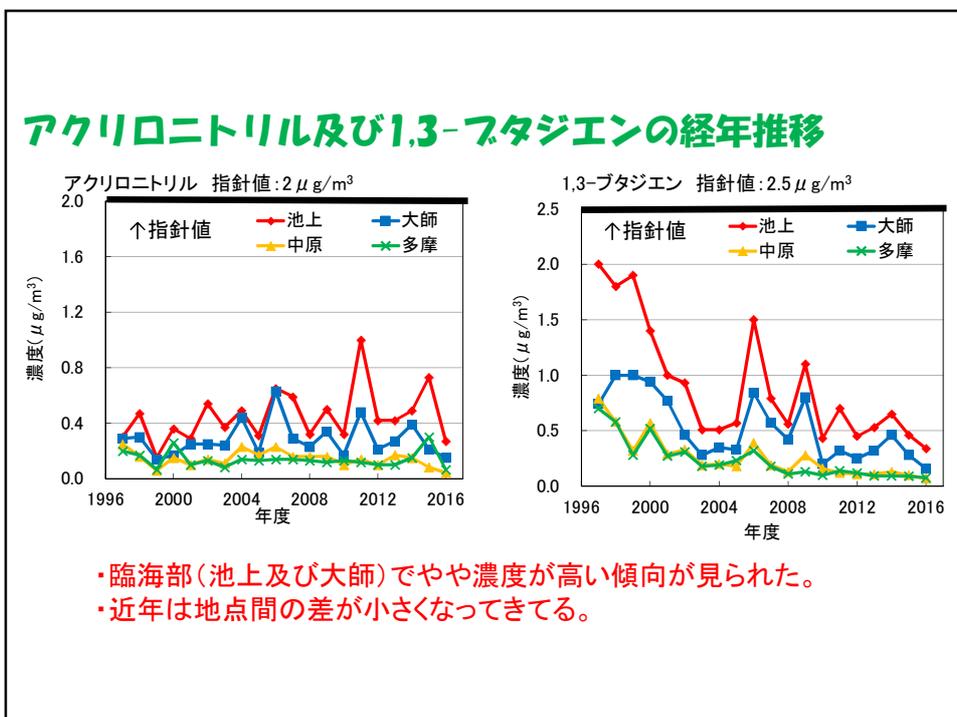
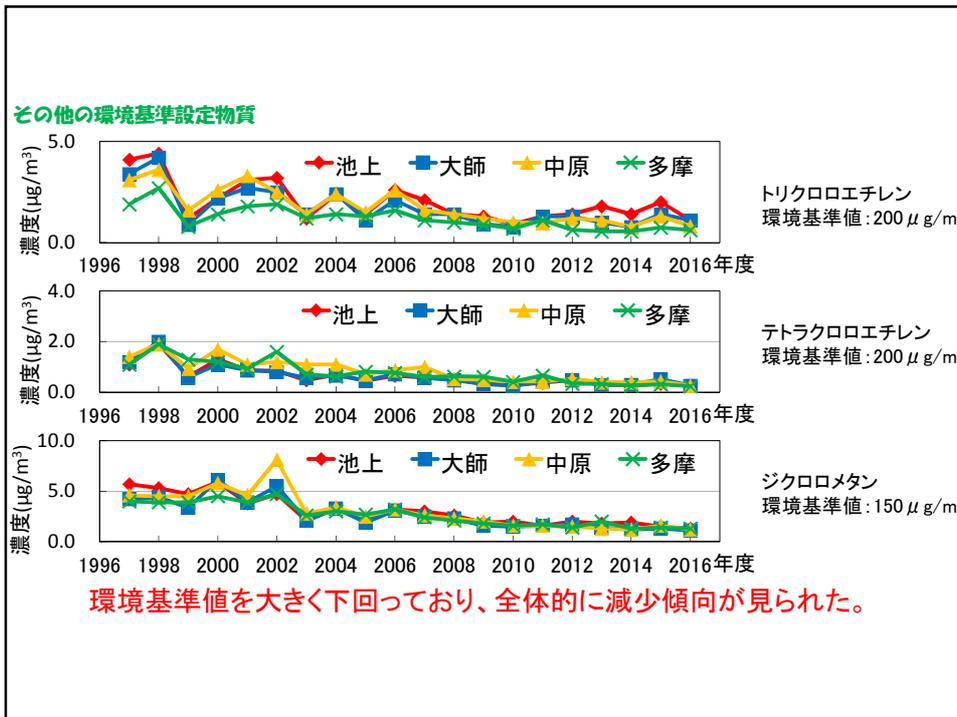
| 優先取組物質 | 2016年度年平均値 | | | | 環境基準値 | 指針値 |
|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | 池上 | 大師 | 中原 | 多摩 | | |
| ベンゼン | 1.5 | 1.3 | 0.81 | 0.89 | 3 | — |
| トリクロロエチレン | 1.1 | 1.1 | 0.82 | 0.61 | 200 | — |
| テトラクロロエチレン | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.24 | 200 | — |
| ジクロロメタン | 1.3 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 150 | — |
| アクリロニトリル | 0.27 | 0.15 | 0.043 | 0.067 | — | 2 |
| 塩化ビニルモノマー | 0.020 | 0.033 | 0.013 | 0.019 | — | 10 |
| クロホルム | 0.23 | 0.21 | 0.22 | 0.48 | — | 18 |
| 1,2-ジクロロエタン | 0.089 | 0.088 | 0.086 | 0.090 | — | 1.6 |
| 1,3-ブタジエン | 0.34 | 0.16 | 0.071 | 0.076 | — | 2.5 |
| トルエン | 6.8 | 6.3 | 6.0 | 17 | — | — |
| 塩化メチル | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | — | — |

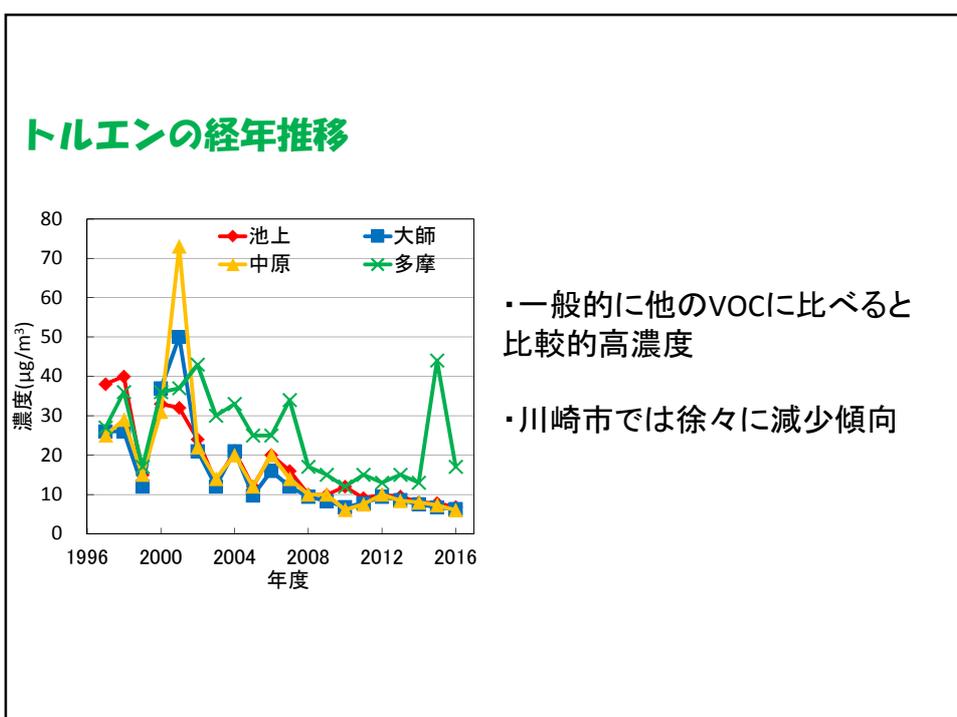
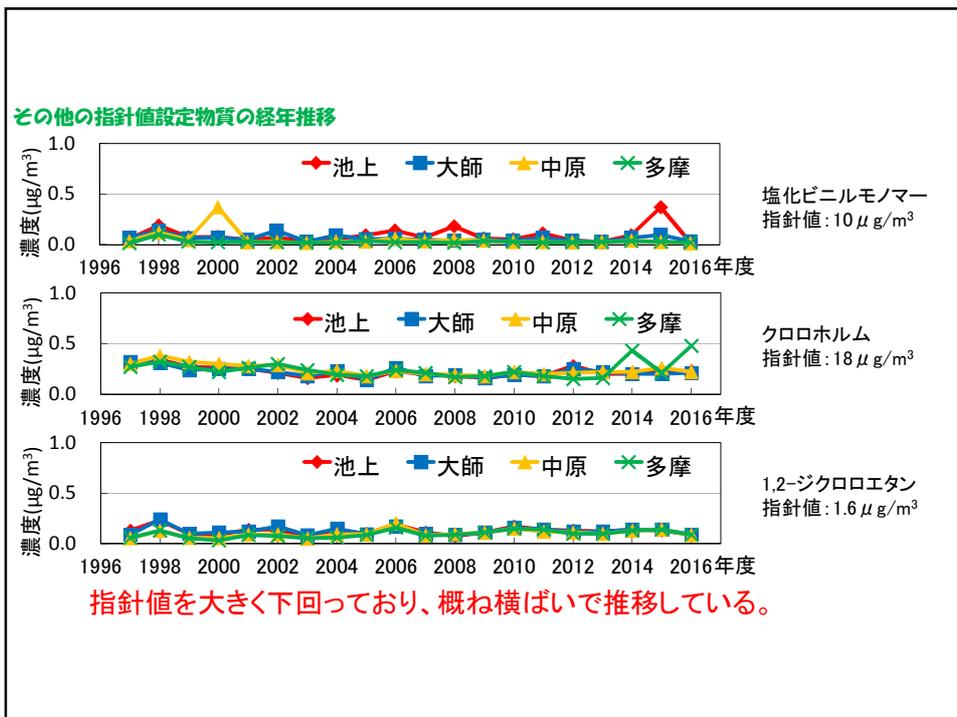
全調査地点で環境基準を達成または指針値に適合した。

ベンゼンの経年推移

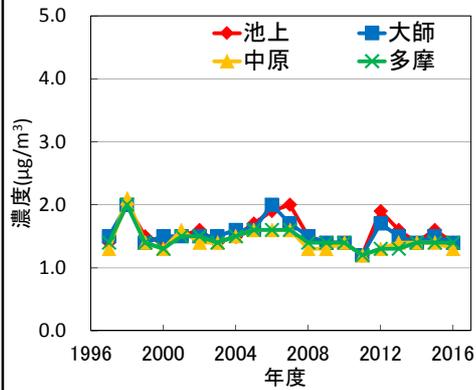


- ・調査開始当初と比較して、全調査地点において減少傾向が見られた。
- ・2008年度以降、全調査地点において環境基準を達成している。





塩化メチルの経年推移



・調査地点間の差が殆ど見られず横ばいで推移

・自然発生源の寄与が大きいと言われている。

本日のお話

1. 川崎市におけるVOC分析について
2. VOC分析の流れ
3. 調査開始時からの経年推移
 - i) 有害大気汚染物質の優先取組物質
 - ii) オゾン層破壊物質等

3. 調査開始時からの経年推移 ii) 特定フロン等及び代替フロン類

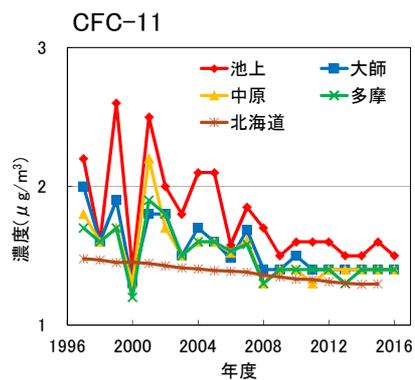
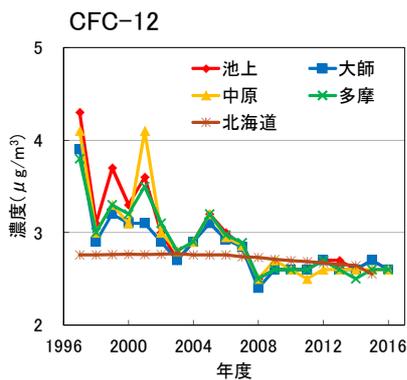
1996年度現行調査が開始

| 調査物質 | モントリオール議定書 による全廃 | オゾン層破壊係数 | | 地球温暖化係数 ※3 | 大気中寿命(年) ※2 |
|----------------|---------------------|-----------|-------|---------------|----------------|
| | | ※1 | ※2 | | |
| CFC-11 | 1996年 | 1 | 1 | 4750 | 52 |
| CFC-12 | 1996年 | 1 | 0.73 | 10900 | 102 |
| CFC-113 | 1996年 | 0.8 | 0.81 | 6130 | 93 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 1996年 | 0.1 | 0.14 | 146 | 5 |
| 四塩化炭素 | 1996年 | 1.1 | 0.72 | 1400 | 26 |
| HCFC-22 | 2020年 | 0.055 | 0.034 | 1810 | 12 |
| HCFC-142b | 2020年 | 0.065 | 0.057 | 2310 | 1.8 |
| HCFC-141b | 2020年 | 0.11 | 0.102 | 725 | 9.4 |
| HCFC-123 | 2020年 | 0.02-0.06 | — | 77 | — |
| HCFC-225ca | 2020年 | 0.025 | — | 122 | — |
| HCFC-225cb | 2020年 | 0.033 | — | 595 | — |
| HFC-134a | — | 0 | — | 1430 | 14 |

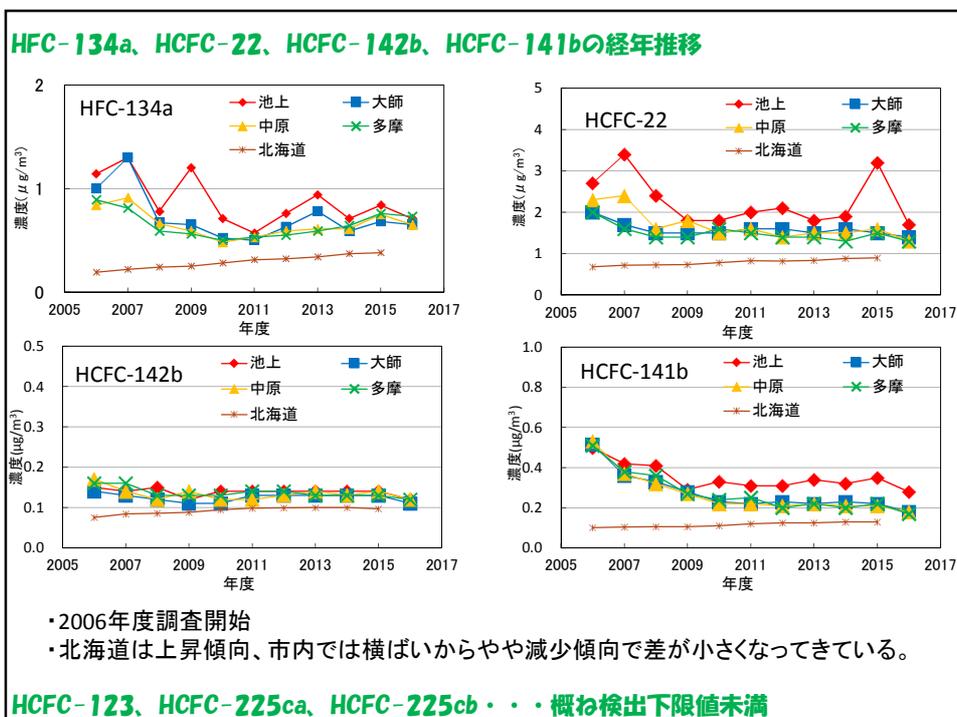
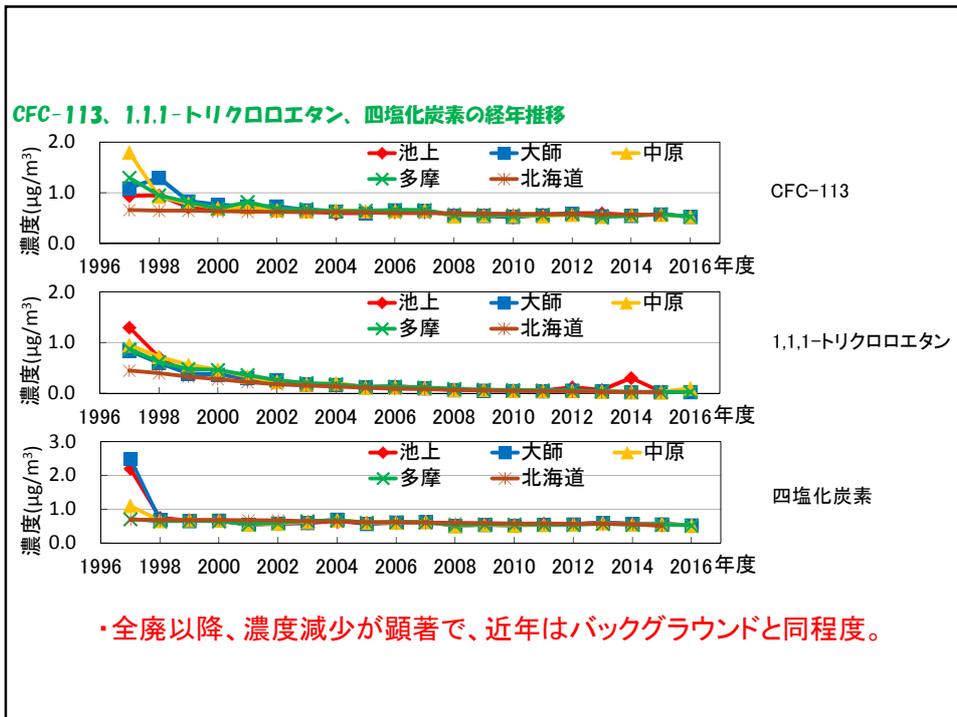
※1: モントリオール議定書付属書
 ※2: 2014年科学評価パネル
 ※3: 第4次IPCC報告書(100年GWP値*)

2006年度調査開始

CFC-12及びCFC-11の経年推移



・全廃からしばらくは減少傾向も、近年は北海道(バックグラウンド)と同程度。



おわりに

- 川崎市環境総合研究所では、大気中のVOC調査を1997年以降実施
→有害大気汚染物質やフロンのモニタリングに活用
- 有害大気汚染物質の優先取組物質は2008年度以降全調査地点で環境基準を達成または指針値に適合
→VOC排出削減の取組による成果
- CFC、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素についてはバックグラウンド濃度付近で推移しており、HFC,HCFCについても減少傾向が見られた。
→全廃及び廃棄時の適正な回収等の取組による成果

ご清聴ありがとうございました。

