

沖縄県辺戸岬での大気中揮発性有機化合物の バックグラウンド濃度の測定

平良淳誠

Measurement of Background Level of Volatile Organic Compounds at Cape Hedo in Okinawa

Junsei TAIRA

Abstract: In order to investigate background level of volatile organic compounds (VOCs), the investigation was conducted continuously for four days from September 25, 2000 at Cape Hedo in Okinawa. A few numbers of VOCs was detected through four days and showed very low-level value in comparison with urban area. For example, benzene concentration was a low-level within 0.10-0.36 $\mu\text{g}/\text{k}$ at Cape Hedo, and then indicated at 3.80 $\mu\text{g}/\text{k}$ in Naha-shi (most high-density population area in Okinawa prefecture). Residual chemicals in air such as freon gas and carbontetrachloride were almost global level. Both of α -pinene and β -pinene is familiar with emission gas from terrestrial plants that were observed with high concentration methylchloride. This phenomenon is seen particularly at tropical coastal land as previous report, suggesting methylchloride of land emission.

Key Words: Volatile Organic Compounds (VOCs), Pinene, Freon, Methylchloride, Cape Hedo, Okinawa

I はじめに

東シナ海と太平洋に面する沖縄本島の最北端に位置する辺戸岬は、周りが畑地、原野及び亜熱帯の森林に囲まれた清浄な場所である。当地の国設酸性雨局では、酸性雨の調査を始め、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素等の温室効果ガスをモニタリングしている。また当研究所では年に1回、四塩化炭素、クロロホルム等の地球残留化学物質の濃度を当地で測定している¹⁻³⁾。

最近、化学工場や車から排出される揮発性有機有害化合物の人への健康影響が懸念され、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの3物質についてはすでに平成9年に環境基準値が設定された。当県では平成10年から、都市部で月に1度の頻度で測定を実施している⁴⁾。現在得られた結果は、環境基準値や全国平均値を参考に大気汚染の程度を判断している。しかしながら、県内の都市部や都市化に伴う大気汚染の状況を把握するには、同県内の清浄地のバックグラウンド濃度との比較により明確にすることができる。そこで今回は県内で清浄地と目される辺戸岬で、人の健康に影響を及ぼすと思われる41種の揮発性有機化合物(VOCs)、4種のフロンガス及び森林浴成分のテルペン類について、基礎的データを収集したので報告する。

II 方法

1. サンプリング法

大気試料の採取は6Lキャニスター(Silico-CanTM, RESTEX CORPORATION)を用いて、24時間毎の4日間に亘り試料採取を行った⁵⁾。

2. 分析条件

キャニスターによる大気試料分析のための標準ガスは、HAPs-J44及びPAMS-J58(住友精化株)を用いた。試料分析は、前報に準じて行った⁵⁾。

3. 調査地点及び期間

調査は辺戸岬で2000年9月25日から29日に亘り、24時間毎の連続調査を行った。

III 結果

表1に今回調査をした辺戸岬でのVOCsの結果を示した。今回の4日間に亘る調査を通して検出された物質数は、フロンガス類を除き41測定物質中15物質であった。例えば今回の測定結果の測定値と検出頻度を環境省指定の最優先取組物質で見ると、塩化ビニルモノマー(0/4)、1,3-ブタジエン0.08 $\mu\text{g}/\text{k}$ (3/4)、ジクロロメタン0.21 $\mu\text{g}/\text{k}$ (4/4)、アクリロニトリル0.05 $\mu\text{g}/\text{k}$ (3/4)、クロロホルム0.11 $\mu\text{g}/\text{k}$ (4/4)、ベンゼン0.18 $\mu\text{g}/\text{k}$ (4/4)、1,2-ジクロロエタン0.08 $\mu\text{g}/\text{k}$ (4/4)、トリクロロエチレン(0/4)及

Table 1. Volatile organic compounds in air at Cape Hedo

unit: ng/m^3

Target Compounds	SEP25-26	SEP26-27	SEP27-28	SEP28-29	Limit of detection	Detection number	Average
Chloromethane	1.00	1.18	1.49	1.13	0.013	(4/4)	1.20
* Vinylchloride	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.034	(0/4)	0.00
* 1,3-Butadiene	0.11	N.D.	0.11	0.1	0.106	(3/4)	0.08
Bromomethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.065	(1/4)	0.00
Chloroethane	0.01	0.02	N.D.	0.5	0.012	(3/4)	0.14
1,1-Dichloroethene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.027	(0/4)	0.00
Styrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.225	(1/4)	0.00
* Dichloromethane	0.23	0.19	0.20	0.2	0.018	(4/4)	0.21
* Acrylonitrile	0.07	0.04	N.D.	0.1	0.028	(3/4)	0.05
1,1-Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.030	(0/4)	0.00
cis-1,2-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.037	(0/4)	0.00
* Chloroform	0.11	0.13	0.11	0.1	0.035	(4/4)	0.11
1,1,1-Trichloroethane	0.22	0.21	0.21	0.2	0.036	(4/4)	0.22
Carbontetrachloride	0.60	0.63	0.59	0.6	0.046	(4/4)	0.61
* Benzene	0.12	0.36	0.14	0.1	0.034	(4/4)	0.18
* 1,2-Dichloroethane	0.07	0.13	0.06	0.1	0.029	(4/4)	0.08
* Trichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	(0/4)	0.00
1,2-Dichloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.037	(1/4)	0.00
cis-1,3-Dichloropropene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.027	(0/4)	0.00
Toluene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.034	(0/4)	0.00
trans-1,3-Dichloropropene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.032	(0/4)	0.00
1,1,2-Trichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.030	(0/4)	0.00
* Tetrachloroethylene	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	0.033	(1/4)	0.01
1,2-Dibromoethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.046	(0/4)	0.00
Chlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	(0/4)	0.00
Ethylbenzene	0.06	0.03	0.05	0.1	0.028	(4/4)	0.05
m,p-Xylene	0.04	0.03	0.06	N.D.	0.023	(4/4)	0.03
o-Xylene	0.03	N.D.	0.04	N.D.	0.025	(3/4)	0.02
Styrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	(1/4)	0.00
1,1,2,2-Tetrachloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.036	(0/4)	0.00
4-Ethyltoluene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	(0/4)	0.00
1,3,5-Trimethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.034	(0/4)	0.00
1,2,4-Trimethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	(1/4)	0.00
1,3-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.044	(0/4)	0.00
1,4-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	(0/4)	0.00
Benzylchloride	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.041	(0/4)	0.00
1,2-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.033	(0/4)	0.00
1,2,4-Trichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.067	(0/4)	0.00
Hexachloro-1,3-butadiene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	(0/4)	0.00

* Priority compounds in Japanese Environmental Protection Agency

びテトラクロロエチレンが $0.01 \mu\text{g}/\text{k}$ (1/4)であった。何れの値も平成11年度全国平均値及び当県の都市部（那覇市、沖縄市）の同月の測定値と比べて、かなり低濃度であった⁶⁻⁷⁾。例えば、ベンゼンが当地の測定期間中 $0.10\text{--}0.36 \mu\text{g}/\text{k}$ の低濃度で検出されたのに対して、同月の那覇市では $3.80 \mu\text{g}/\text{k}$ の高濃度で検出された。

今回測定した四塩化炭素の平均値 $0.61 \mu\text{g}/\text{k}$ は、推定地球残留濃度の値 $0.40 \mu\text{g}/\text{k}$ とほぼ同じであった。

オゾン層破壊因子で、地球環境を脅かすフロン類の大気中濃度の調査結果を図1に示した。今回測定したフロン類でフロン12が最も高く、フロン11、フロン113、フロン114の順であった。地球残留濃度が推定されているフロン12(525 pptv)、フロン11(300 pptv)、(括弧内の数値

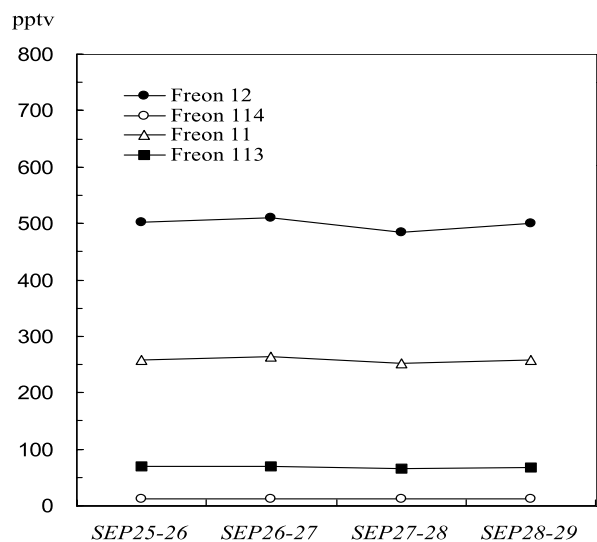


Fig.1 Change of freon gas for four days in air at Cape Hedo.

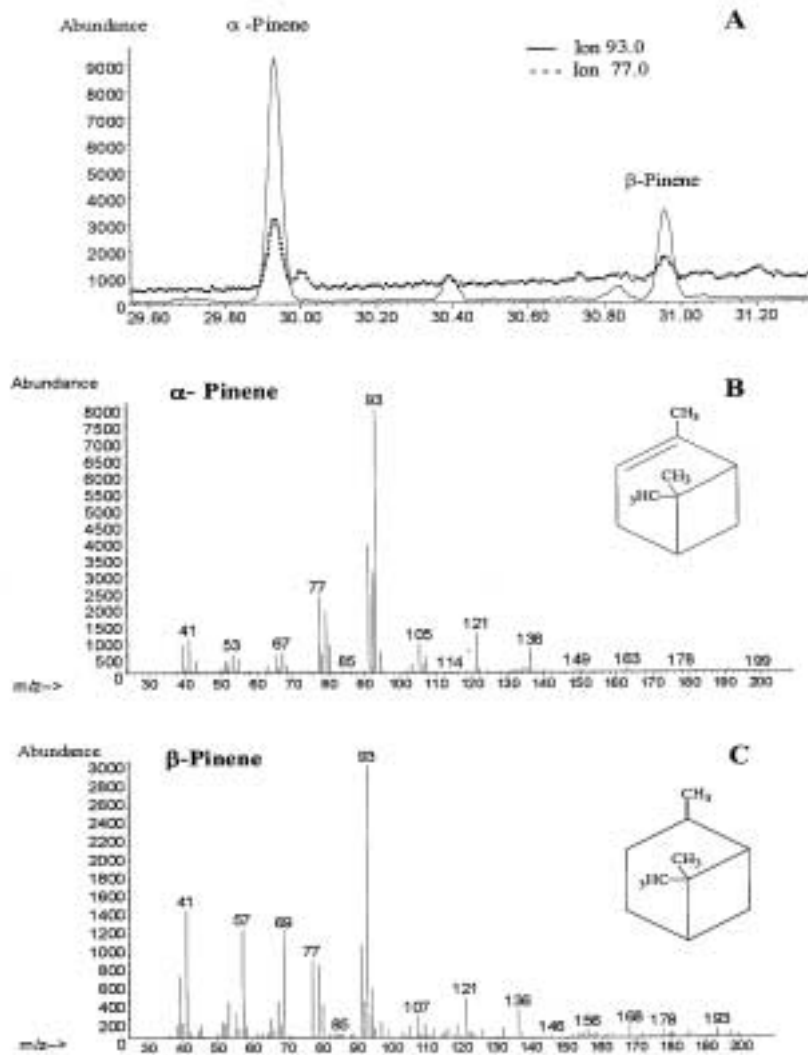


Fig. 2 Total ion chromatogram (A) of α -pinene, β -pinene and their mass spectrometry (B and C) in air at Cape Hedø.

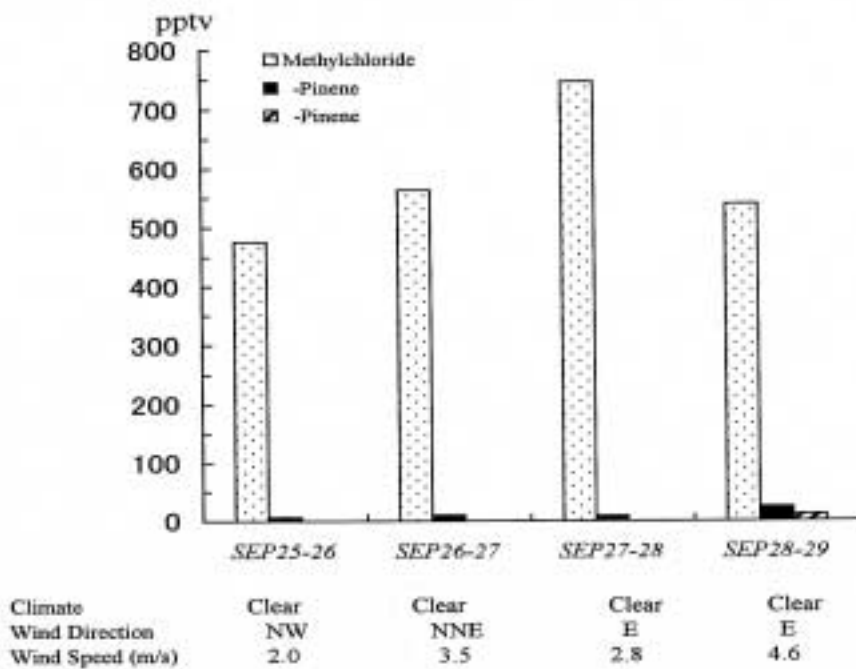


Fig. 3 Relationship between methylchloride and pinene in air at Cape Hedø.

は1993-1995年の地球平均値を示す)とも、ほぼ地球残留レベルの濃度であった(図1)。

辺戸岬は亜熱帯の森林で囲まれた場所で、植物から発生する揮発性物質のピネン類の発生が予想された。採取試料中のピネン類は、標準ガスのトータルイオンクロマトグラムの保持時間とマスフラグメンテーションを比較して同定した。図2に今回の試料中に検出されたピネン類のトータルイオンクロマトグラムとマスフラグメンテーションを示した。4日間の調査期間中を通して、 α -ピネンが4日間、そして β -ピネンが1日のみ検出された(図3)。 α -及び β -ピネンは主風向が亜熱帯森林の群生する東側からの風向で、最も風速の強い9月28-29日に高濃度で検出された(図3)。また、同時にクロロメタンの濃度も高かった。

IV 考察

辺戸岬大気中で検出されたVOCsは低濃度で、その検出数も同月に測定した県内主要都市(那覇市、沖縄市)に比べて少なかった⁷⁾。また同地の大気中に α -及び β -ピネンが含まれていることを確認した。これまでの調査でピネン類は、県内都市部や郊外の比較的良好な環境の場所ですらも検出されていない。ピネン類は森林浴成分の一つであることから、同地が亜熱帯の森林に囲まれた良好な自然環境にあることを示唆している。

クロロメタンは大気残留濃度の高い揮発性ハロゲン化合物であることが知られ、その大気中の半減期は約1.5年であることが推察されている⁸⁾。今回測定した辺戸岬では、これまでに高濃度のクロロメタンの発生が観測されている⁹⁾。最近の報告で、亜熱帯地域におけるクロロメタンの発生源が海洋と陸上植物の両方に起因することが明らかにされた。この時、陸上起源のクロロメタン発生に伴い、植物から発生する高濃度のピネン類も観測されることが報告されている¹⁰⁾。図3に今回の調査で検出されたピネン類とクロロメタンの結果を示した。測定期間中の風向は海洋の北西から北北東へ変わり、測定3日目には森林の群生する東側が変わっている。ピネン類は東からの風向の時に高く、クロロメタンの値も最も高くなっている。測定4日目は東からの風速が最も強く、 α -ピネンも検出された。今回の調査で辺戸岬の大気中で検出されたクロロメタンは、陸上発生源も含まれていることが推測される⁹⁾。しかしながら、海洋及び陸上の発生源の寄与率については、今回の調査結果のみからは明らかにできなかった。

これまで述べてきたように、今回の清浄地辺戸岬の調

査結果は、県内の大気環境を考察する上で重要な基礎データになった。

V まとめ

- 1) 辺戸岬大気中で検出されたVOCsは低濃度で、その検出数も同月に測定した県内主要都市(那覇市、沖縄市)に比べてかなり少なかった。
- 2) 地球残留濃度の知られている四塩化炭素、フロンガス類は何れも地球レベルの濃度で観測された。
- 3) 辺戸岬大気中で森林側の東からの風向時に高濃度のピネン類が検出され、またクロロメタンの濃度も高くなった。この現象は亜熱帯地域に特有の大気中のクロロメタンの陸上及び海上からの発生源を示唆するものであった。

今回の調査で清浄地辺戸岬での測定値は、今後の県内大気環境を判断する上で、重要な基礎データになった。

< 謝辞 >

ピネン類の測定に際し、標準ガスを提供して頂いた、住友精化(株)に感謝申し上げます。

VI 参考文献

- 1) 平成10年版化学物質と環境 ケミカルアニュアルレポート、環境庁 環境安全課。
- 2) 平成11年版化学物質と環境 ケミカルアニュアルレポート、環境庁 環境安全課。
- 3) 平成12年版化学物質と環境 ケミカルアニュアルレポート、環境省 環境安全課。
- 4) 平良淳誠、友寄喜貴、与儀和夫、長嶺弘輝、金城義勝、吉田哲(2000) 沖縄県那覇市内の揮発性有機有害汚染物質について
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、ジクロロエタン、クロロホルムの測定、沖縄県衛生環境研究所報34: 137 - 144。
- 5) 平良淳誠(2000) 沖縄県内の大気汚染物質の調査揮発性有機有害汚染物質(45物質)について、沖縄県衛生環境研究所報34: 59 - 62。
- 6) 平成11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、環境庁大気保全局大気規制課。
- 7) 平良淳誠(2001) 沖縄県の大気中揮発性有機有害汚染物質の調査について、沖縄県衛生環境研究所報35: 58-62。

- 8) Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A. (1999) Atmospheric methylchloride. *Atmos. Environ*, 33:1305-1321.
- 9) Li, H.-J., Yokouchi, Y., Akimoto, H. (1999) Measurement of halides in the marine atmosphere. *Atmos. Environ*, 33: 1881-1887.
- 19) Yokouchi, Y., Nojili, Y., Barrie, L. A., Toom-
saunry, D., Machida, T., Inuzuka, Y., Akimoto, H.,
Li, H.-J., Fujimura, Y., Aoki, S. (2000) A strong
source of methylchloride to the atmosphere from
tropical coastal land. *Nature*, 403: 295-298.

