

博士論文

大気中 VOC 濃度の効率的な年平均値推定手法の開発と
モデル推計値の精度検証

Development of an efficient annual average value evaluation method and
accuracy verification of model estimated value on atmospheric concentration
monitoring of volatile organic compounds

横浜国立大学大学院
環境情報学府

櫛島 智恵子
Chieko Nudejima

2022 年 9 月

概要

化学物質は現代社会の生活において重要な役割を担っており、多くの利便性を供与している。一方で、それらの中には人と環境に対する有害性を示すものもあり、日本においても過去に多くの健康被害や環境汚染を引き起こしてきた。このため、経済社会活動において数多く使用・排出されている化学物質を管理し、化学物質によるリスクの特定と評価を行うことが必要である。国内においては、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）に基づく PRTR（Pollutant Release and Transfer Register：化学物質排出移動量届出）制度により、第一種指定化学物質について環境（大気、水、土壌）へ排出される量及び廃棄物や下水に含まれて移動する量を国が1年ごとに集計し、公表が行われている。PRTR データの集計結果によると、事業者からの届出排出量の多くは大気への排出であることから、大気中の化学物質濃度を管理することは、人の健康リスクを守る上で重要である。

大気中の化学物質濃度の取得方法の1つとして、大気環境モニタリングによる実測値を得るほか、PRTR データとシミュレーションモデルを活用し大気濃度を推計する方法があげられる。しかし、モデル推計値については得られた計算値や推計に用いた PRTR データの精度を検証する必要がある。

本研究では、地方公共団体等による化学物質のリスク管理促進に向け、より正確かつ効率よく化学物質の大気環境濃度を把握する手法を提案するため、①現行の 24 時間採取で月 1 回の大気モニタリングにより得られる年平均値の推定精度について、毎日連続観測した揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds: VOCs）の大気環境濃度データの解析により明らかにし、より効率の良い測定間隔を示すこと、②大気試料中の VOCs の 1 週間の保存安定性を示し、24 時間採取における年平均値の誤差要因であった曜日による濃度変動を解消できる 1 週間連続採取を提案すること、③PRTR データとシミュレーションモデルを用いた大気環境濃度の推計値の精度を実測値との比較から評価し、推計値の補正方法を示すこととした。

本論文は、以下に示す全 5 章から構成されている。

まず、第 1 章「緒論」では、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、環境モニタリング手法を整理し、多様な化学物質による大気環境汚染のリスク管理手法の課題を示し、本研究の背景や目的及び構成を示した。

第 2 章「大気環境モニタリングの測定間隔や採取期間による大気 VOCs 濃度の年平均値の推定精度」では、大気中 VOCs 濃度の正確な年平均値の把握手法について論じた。化学物質には、産業活動等の影響を受けて、大気環境濃度が変動するものがあるが、現在、地方公共団体が行っている大気環境モニタリングは、月 1 回、24 時間採取で実施されているため、モニタリングの曜日によって得られる年平均値が変動することが懸念される。そこで、1 時間値を周年連続で収集してきた VOCs16 物質について連続観測データを解析し、大気環境モニタリングの測定間隔の違いによる年平均値のばらつきの変動を示す推定精度を解析し、大気 VOCs 濃度の年平

均値の推定精度を明らかにした。通年の毎日の観測値から得られる年平均値を真の年平均値として、現行の有害大気汚染物質モニタリングにおける月 1 回の 24 時間採取を想定して抽出したデータから得られる年平均値のばらつきを調べたところ、真の年平均値に対する変動係数は 16 物質平均で 0.25 であった。このうち、トリクロロエチレン等は、測定する曜日を固定した場合、変動係数が突出して高く、産業活動による濃度変動の影響を強く受けていると考えられ、測定する曜日を固定すると、年平均値の推定精度が下がることが示唆された。そこで、1 回の調査ですべての曜日をカバーする 1 週間連続採取法の適用を検討し、測定間隔の違いによる年平均値の推定精度を解析した。その結果、16 物質の平均として、1 週間連続採取の場合に年 12 回（月 1 回）のモニタリングで得られる年平均値の変動係数は 0.10 となり、同じく年 4 回（3 か月ごと）のモニタリングで得られる年平均値の変動係数は 0.20 となった。この結果から、1 週間連続採取法を用いれば、季節ごとの年 4 回の調査で、現行の有害大気汚染物質モニタリング（月 1 回、24 時間採取）と同等以上の推定精度で年平均値が得られることを示した。

第 3 章「1 週間連続採取による大気環境モニタリングの採取期間中における VOC の保存安定性の検証」では、前章で年平均値の推定精度が向上することが示された 1 週間連続採取法を実際に用いたモニタリング調査を行い、大気試料中の VOCs141 物質の採取期間中における保存安定性について、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにし、保存安定性が高く 1 週間連続採取法が適用可能な物質を示した。

検証した大気試料の採取・分析方法は、現行の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じた①容器採取（キャニスター）-GC/FID/MS 分析、②固相捕集（BPE-DNPH）-LC/DAD/MS 分析、③固相捕集（HBr /Carbon）-GC/MS 分析の 3 種類とした。これらの方法により、1 週間連続採取法による大気環境濃度（ A_{1week} ）と、同時並行で採取した 24 時間採取法の 7 日間の大気環境濃度の平均値（ \bar{A}_{24h} ）を比較（ A_{1week}/\bar{A}_{24h} ）した。有害大気汚染物質測定方法マニュアルにおける二重測定の精度管理では誤差 30%以下とされていることから、 A_{1week}/\bar{A}_{24h} が 0.7 以上 1.3 以下の場合、1 週間連続採取が 24 時間採取と同等の保存安定性があると評価した。アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒドの A_{1week}/\bar{A}_{24h} は 0.7 よりも常に低く、BPE-DNPH による反応固相捕集を行う物質については 1 週間連続採取中における捕集カートリッジ内での安定した保存が難しいことが示唆された。しかし、検出された 132 物質の 89%に当たる 118 物質において、 A_{1week}/\bar{A}_{24h} が 0.7 以上 1.3 以下であった。この結果から、大気中の多くの物質に対し、1 週間連続採取法においても 24 時間採取法と同等の保存安定性が確保できることを示した。

第 4 章「PRTR データを活用した大気中 VOC 濃度の推計値の精度検証」では、PRTR データとシミュレーションモデルにより大気環境濃度の推計を行う際に、モデル計算に用いる排出量等のデータの信頼性によって過小・過大評価に繋がる懸念があるため、モデル推計値の精度検証を行い、実測値と乖離する物質について原因を推察して、その補正方法を示した。

まず、東京都の有害大気汚染物質モニタリング及び VOC 多成分調査の測定項目であり、かつ、PRTR 対象物質である VOCs 41 物質について、PRTR 排出量データと AIST-ADMER Ver.3.5

(産総研－曝露・リスク評価大気拡散モデル Ver.3.5)により大気濃度の年平均値を推計した。次に、このモデル推計値と実測値を比較した結果、モデル推計値が①概ね実測値と同等と評価された物質は 13 物質、②実測値より過小と評価された物質はアクリロニトリルやアセトアルデヒド等 19 物質、③実測値より過大と評価された物質は 0 物質、④実測値の多くが検出下限値未満であり判定困難となった物質は、クロロベンゼン等 9 物質であった。モデル推計値が①概ね実測値と同等と判定された物質はキシレンやトルエン等であり、これらすべての物質が都内 PRTR 排出量上位 20 位以内の物質であったことから、PRTR 排出量の多い物質については、PRTR データを活用したシミュレーションモデルによる大気濃度推計が可能であることが示された。

一方、モデル推計値が②実測値よりも過小となる物質には、燃焼時に非意図的に生成するアクリロニトリルや環境中の光化学反応で生成するアセトアルデヒド等のほか、大気中寿命の長いオゾン層破壊物質が含まれていた。これらの物質の中には実測値が全地点でほぼ均一濃度を示している物質もあることから、バックグラウンド濃度の考慮が必要と考えられた。そこで、東京都小笠原村父島において大気中 VOC 濃度のバックグラウンド調査を行った。得られたバックグラウンド濃度をモデル推計値へ加算し、補正した結果、モデル推計値が実測値より過小と評価された 19 物質のうち、バックグラウンド値が得られた 14 物質において、バックグラウンド値を加算することで、実測値と概ね同等になることが確認できた。

また、モデル推計に用いる排出量データの精度をさらに詳しく検証するため、東京都内における化学物質の大気排出量の推移と大気環境濃度の長期変動との比較を行った。その結果、エチルベンゼンでは PRTR データにおける届出外排出量の推計値が過大である一方、トリクロロエチレンでは届出外排出量の推計値が過小であることが示唆されるなど、既存の排出量データをモデル推計に用いる際の課題を整理して提示した。

第 5 章「総括」では、本研究で得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。

以上により、本研究では、自治体等による化学物質の環境改善状況把握等のリスク管理を促すため、化学物質の大気環境濃度の年平均値をより正確かつ効率よくする 1 週間連続採取法の有効性を示すとともに、実際に 1 週間連続採取を行って多くの物質で採取期間内の試料の保存安定性が保たれることを示すことができた。また、PRTR データとシミュレーションモデルによる大気環境濃度の推計値について検証し、PRTR 排出量の多い物質の多くはモデル推計が可能であることを示すことができた。また、モデル推計値が過小になる物質についてはバックグラウンド濃度補正が有効であることを示すことができた。これらの成果により、リスク管理のベースとなる環境濃度を正確かつ効率よく把握することを促進するための新たな手法と今後の課題を示すことができた。

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 日本における有害大気汚染物質等の化学物質の管理に関する法規制等	4
1.2.1 環境基本法	4
1.2.2 大気汚染防止法	5
1.2.3 有害大気汚染物質モニタリング	7
1.2.4 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律	8
1.3 本研究の目的と構成	14
1.4 第 1 章参考文献	19
第 2 章 大気環境モニタリングの採取期間や頻度による大気中 VOCs 濃度の年平均値の推定精度	21
2.1 はじめに	21
2.2 調査方法及び解析方法	22
2.2.1 解析に用いた VOC 連続測定データ	22
2.2.2 解析方法	24
2.3 結果及び考察	26
2.3.1 30 日周期で測定した場合の年平均値の推定精度	26
2.3.2 測定間隔の違いによる年平均値の推定精度	32
2.3.3 測定する曜日による年平均値の推定精度	32
2.3.4 1 週間連続採取における年平均値の推定精度	35
2.4 第 2 章まとめ	38
2.5 第 2 章の参考文献	39
第 3 章 1 週間連続採取による大気環境モニタリングの採取期間中における VOC の保存安定性の検証	41
3.1 はじめに	41
3.2 調査方法	41
3.2.1 調査地点	41
3.2.2 調査期間	41
3.2.3 大気試料の採取方法	42
3.2.4 分析方法	42

3.2.5	分析結果の評価	43
3.3	結果及び考察	44
3.3.1	サンプリング期間中における VOC 濃度、気象条件等	44
3.3.2	1 週間連続採取と 24 時間採取による大気環境濃度の比較	47
3.4	第 3 章まとめ	52
3.5	第 3 章参考文献	52
第 4 章	PRTR データを活用した大気中 VOC 濃度の推計値の精度検証	55
4.1	はじめに	55
4.2	PRTR データを活用した大気拡散モデル推計値の精度検証	56
4.2.1	シミュレーションモデルを用いた推計方法	56
4.2.2	モデル推計値の精度検証結果及び考察	58
4.3	PRTR データを用いた大気拡散モデル推計値の補正方法の検討	66
4.3.1	大気中化学物質のバックグラウンド濃度の調査方法	66
4.3.2	バックグラウンド調査結果	67
4.3.3	バックグラウンド濃度を用いた大気拡散モデル推計値の補正効果	69
4.4	化学物質排出量データの精度検証	76
4.4.1	化学物質排出量データ及び環境モニタリングデータの推移の解析方法	76
4.4.2	解析結果及び化学物質排出量データの精度	79
4.5	第 4 章まとめ	83
4.6	第 4 章参考文献	84
第 5 章	総括	87
5.1	各章のまとめ	87
5.2	今後の課題	88

第 1 章 緒論

1.1 はじめに

化学物質は現代社会の生活において重要な役割を担っており、多くの利便性を供与している。一方で、それらの中には人と環境に対する有害性を示すものもあり、日本においても過去に多くの健康被害や環境汚染を引き起こしてきた。このため、経済社会活動において数多く使用・排出されている化学物質を管理し、化学物質によるリスクの特定と評価を行うことが必要である。

化学物質の管理については、1992年にリオデジャネイロで行われた国連環境開発会議（地球サミット）において採択された行動計画（アジェンダ 21 第 19 章）において、有害化学物質の環境上健全な管理の重要性について言及があり、1996年に経済協力開発機構（OECD）によって化学物質の排出と移動量を登録する Pollutant Release and Transfer Registers（PRTR）制度の導入が勧告された。これを受けて、日本においても 1999年に「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（化管法）が制定され、日本国内においても、人の健康や生態系に有害なおそれのある化学物質について、排出量や移動量の把握が開始された¹⁾。

化管法対象物質は、1 発がん性、2 変異原性、3 経口慢性毒性、4 吸入慢性毒性、5 作業環境許容濃度から得られる吸入慢性毒性、6 生殖発生毒性、7 感作性、8 生態毒性、9 オゾン層破壊物質のリスク評価基準により有害性が判断され、選定されている。PRTR 制度においては、人や生態系への有害性（オゾン層破壊性を含む）があり、環境中に広く存在しており、暴露の可能性があると認められる物質は「第一種指定化学物質」、このうち、発がん性、生殖細胞変異原性及び生殖発生毒性が認められる物質は「特定第一種指定化学物質」として指定されている。化管法制定当初は、第一種指定化学物質として 354 物質が指定されていたが、科学的知見を踏まえて更新されており、2008年の政令改正以降は、表 1 に示す 462 物質について排出量等の把握が行われている。また、2021 年にも政令改正があり、第一種指定化学物質として 522 物質が指定され、排出量等の把握が 2023 年度から施行される²⁾。

PRTR 制度では、これら第一種指定化学物質について環境（大気、水、土壌）へ排出される量及び廃棄物や下水に含まれて移動する量を国が 1 年ごとに集計し、公表が行われている。集計の一つには、届出対象事業者が、事業所からの排出量及び移動量を、事業者が自ら把握し、国へ届け出た量を集計する量（届出排出量及び届出移動量）がある。届出対象事業者の対象要件には、①表 1-1 に示す 24 種類の業種に属する事業を営んでいる事業者、②常時使用する従業員の数が 21 人以上の事業者、③第一種指定化学物質の年間取扱量が 1 トン以上（特定第一種指定化学物質は 0.5 トン以上）の事業所を有する事業者等又は特別要件施設（鉱山法案法上の関連施設、下水道終末処理施設、一般廃棄物処理施設、産業廃

棄物処理施設、ダイオキシン類対策特別措置法上の特定施設) があり、①～③の要件すべてに該当すると、PRTR 制度の届出対象事業者となる。

表 1-1 PRTR 制度の対象業種

1	金属鉱業	4	電気業
2	原油・天然ガス鉱業	5	ガス業
3	製造業	6	熱供給業
a	食料品製造業	7	下水道業
b	飲料・たばこ・飼料製造業	8	鉄道業
c	繊維工業	9	倉庫業(農作物を保管する場合又は貯蔵タンクにより気体又は液体を貯蔵する場合に限る。)
d	衣服・その他の繊維製品製造業		
e	木材・木製品製造業	10	石油卸売業
f	家具・装備品製造業	11	鉄スクラップ卸売業(自動車用エアコンディショナーに封入された物質を取り扱うものに限る。)
g	パルプ・紙・紙加工品製造業		
h	出版・印刷・同関連産業	12	自動車卸売業(自動車用エアコンディショナーに封入された物質を取り扱うものに限る。)
i	化学工業		
j	石油製品・石炭製品製造業	13	燃料小売業
k	プラスチック製品製造業	14	洗濯業
l	ゴム製品製造業	15	写真業
m	なめし革・同製品・毛皮製造業	16	自動車整備業
n	窯業・土石製品製造業	17	機械修理業
o	鉄鋼業	18	商品検査業
p	非鉄金属製造業	19	計量証明業(一般計量証明業を除く。)
q	金属製品製造業	20	一般廃棄物処理業(ごみ処分業に限る。)
r	一般機械器具製造業	21	産業廃棄物処分業(特別管理産業廃棄物処分業を含む。)
s	電気機械器具製造業		
t	輸送用機械器具製造業	22	医療業
u	精密機械器具製造業	23	高等教育機関(付属施設を含み、人文科学のみに係るものを除く。)
v	武器製造業		
w	その他の製造業	24	自然科学研究所
注: 公務はその行う業務によりそれぞれの業種に分類して扱い、分類された業種が上記の対象業種であれば、同様に届出対象。			

この他、届出対象外の事業所、家庭、農地、自動車等、届出義務対象外の排出源からの排出量は、国が届出外排出量として推計して集計し、届出排出量と届出外排出量を併せて公表している。

PRTR 制度は、事業活動等から排出される化学物質の排出量・移動量の報告を義務付けた制度であり、PRTR 制度開始以降、2001 年度排出分からから 20 年近くにわたり化学物質の排出量、移動量データが蓄積されてきた。これは、排出量そのものを規制する制度ではな

いものの、事業活動等による排出を公表することによって排出者の自主的な削減努力を促進し、経済活動との両立を図りながら化学物質による環境保全上の支障を未然に防止することが期待されてきた³⁾。PRTR 制度のような自主的な取組による化学物質の排出量削減についてはこれまでも多くの研究があり⁴⁻⁶⁾、削減効果の実証が行われている。

令和 2 年度 PRTR データ集計結果によると、届出排出量の 90%以上に当たる 112,000 トンの化学物質は、大気への排出である。このうち、届出排出量上位物質はトルエン (42,000 トン)、キシレン (21,000 トン)、エチルベンゼン (14,000 トン)、ノルマル-ヘキサン (8,800 トン)、ジクロロメタ (8,300 トン)等の揮発性有機化合物 (VOCs) である⁷⁾。人は絶えず呼吸により、大気を体に取り込んでいるため、大気中の化学物質濃度を管理することは、人の健康リスクを守る上で重要である。

これら化学物質によるリスク評価をするためには、化学物質による曝露情報となる大気環境濃度が必要となる。大気環境濃度の取得方法の 1 つとして、PRTR 情報とシミュレーションモデルを活用し大気濃度を推計する方法があげられる。しかし、得られたモデル推計値や推計に用いた PRTR データ (排出量データ) の精度を検証する必要がある。この他、大気環境モニタリング (実測) により大気環境濃度を把握する方法もある。

環境基本法では、人の健康の保護及び生活環境の保全のうえで維持されることが望ましい基準として、二酸化硫黄 (SO₂)、一酸化炭素 (CO)、二酸化窒素 (NO₂)、浮遊粒子状物質 (SPM)、微小粒子状物質 (PM_{2.5})、光化学オキシダント (Ox)、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの 10 物質について大気環境基準を定めており、この環境基準を達成することを目標に、地方公共団体において大気濃度の観測等が行われている。

大気汚染防止法では、1996 年の法改正により、低濃度ではあるが長期曝露によって人の健康に対するリスクが懸念されるベンゼンやトリクロロエチレン等の有害大気汚染物質について、将来にわたって人の健康に係る被害の未然防止に向けた対策が制度化された。これに基づき、地方公共団体は、工場や事業場からの排出規制を実施すると共に、大気の汚染状況の把握、情報の提供等を行うことが責務となり、1998 年より、有害大気汚染物質の中でも健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質 23 物質について、地方公共団体による大気環境モニタリングが開始された。2015 年の法改正により、有害大気汚染物質から水銀及びその化合物が除かれたため、現在の優先取組物質は 22 物質となっている。

化学物質によるリスク評価を行うためには、化学物質によるヒトへの曝露情報となる大気環境濃度が必要であり、1996 年の中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告によると、生涯平均曝露を把握するための有害大気汚染物質のモニタリングは、長期間の平均的な濃度を把握することが主眼となること及びモニタリング結果を的確に対策へ反映させる必要があることを考慮し、1 年間の平均濃度とすることが適当であると報告している⁸⁾。

化学物質は、事業所や自動車など人為的な活動に伴い排出されることが多いため、大気環境濃度が変動することから、大気環境濃度の年平均値を正確に把握するためには、できるだけ多くの観測データを用いて年平均値を把握することが望ましい。大気環境基準が定められている物質のうち、SO₂、CO、NO₂、SPM、PM_{2.5}、O_xは自動測定機が普及しており、通年、1時間値による連続測定が行われている。しかし、有害大気汚染物質は種類が多岐にわたるとともに、大気中での濃度が微量であり、より高度で複雑な測定機器と測定作業が必要であることから⁹⁾、分析に多大な労力が必要となり、測定数に限界がある。このため、ダイオキシン類を除く有害大気汚染物質のモニタリングは、「原則として月1回以上の頻度で、連続24時間のサンプリングを行う」ことを定めた事務処理基準に従い、多くの地方公共団体が、月1回、24時間採取の間欠的測定を実施しており、年間12日程度のモニタリングデータから年平均値を算出している¹⁰⁾。NO₂等の連続測定データから大気汚染物質濃度は、気象条件による季節変動の他、社会・経済活動状況等による日内変動等、様々な時間スケールの変動があることが報告されているため¹¹⁻¹⁶⁾、年間12日程度の有害大気汚染物質モニタリングで得られる年平均値について、精度を明らかにするとともに、現行よりも効率の良いモニタリング手法が求められる。

また、有害大気汚染物質モニタリングは、多くの自治体で優先取組物質22物質について行われており、多種多様に存在する化学物質濃度の把握には程遠い状況である。

1.2 日本における有害大気汚染物質等の化学物質の管理に関する法規制等

ここでは、本研究の対象物質に関する法令を整理した。

1.2.1 環境基本法

環境基本法は、1993年に制定された環境保全に向けた枠組みを示した基本的な法律である。1967年に制定された公害対策基本法と、1972年に制定された自然環境保全法の政策原則部分を取り入れた法律となっており、環境に関するすべての法律の最上位に位置する。環境の保全に向けた環境法の基本理念を明らかにし、社会の構成員それぞれ（国、地方公共団体、事業者、国民）の役割を定め、環境保全のための施策の基本となる事項や方法を定めることで、現在だけでなく、将来の国民の生活の確保、さらには人類の福祉に貢献することを目的としている。

環境基本法第16条第1項の規定により、「人の健康を保護し生活環境を保全する上で維持されることが望ましい基準」と定義される大気環境基準は、環境省告示により、表1-2に示す10物質について、個々の大気汚染物質ごとに基準となる数値などが定められている。このうち、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンの4物質はVOCsに該当する。地方公共団体は、環境省通知により定められた環境基準の測定方法及び評価方法により、これら環境基準項目について常時監視測定を実施し、1年間の測定値を用いて環境基準の評価を行っている。

令和2年度の常時監視測定結果では、SO₂やNO₂、ベンゼン等のVOCsなど、多くの環境基準項目において、環境基準達成率は90%以上である。しかし、Oxのみが、一般環境大気測定局で0.2%、自動車排出ガス測定局で0%として極めて低い水準であり¹⁷⁾、さらなる環境改善が求められている。

表 1-2 環境基本法第16条第1項に基づく大気環境基準

環境基準項目	環境基準値
二酸化硫黄 (SO ₂)	1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1 ppm以下であること。
浮遊粒子状物質 (SPM)	1時間値の1日平均値が0.10 mg/m ³ 以下であり、かつ、1時間値が0.20 mg/m ³ 以下であること。
一酸化炭素 (CO)	1時間値の1日平均値が10 ppm以下であり、かつ、8時間平均値が20 ppm以下であること。
光化学オキシダント (Ox)	1時間値が0.06 ppm以下であること。
二酸化窒素 (NO ₂)	1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。
微小粒子状物質 (PM _{2.5})	1年平均値が15 µg/m ³ 以下であり、かつ、1日平均値が35 µg/m ³ 以下であること。
ベンゼン	1年平均値が0.003 mg/m ³ 以下であること。
トリクロロエチレン	1年平均値が0.13 mg/m ³ 以下であること。
テトラクロロエチレン	1年平均値が0.2 mg/m ³ 以下であること。
ジクロロメタン	1年平均値が0.15 mg/m ³ 以下であること。

1.2.2 大気汚染防止法

大気汚染防止法は、大気環境を保全するため、1968年に制定された法律である。この法律は、大気汚染に関して、国民の健康を保護するとともに、生活環境を保全することなどを目的としている。

環境基本法で設定された大気環境基準を達成することを目標に、大気汚染防止法に基づいて規制を実施している。固定発生源（工場や事業場）から排出又は飛散する大気汚染物質について、物質の種類ごと、施設の種類・規模ごとに排出基準等が定められており、大気汚染物質の排出者等はこの基準を守らなければならない。

1996年の法改正により、低濃度ではあるが長期曝露によって人の健康に対するリスクが懸念されるベンゼンやトリクロロエチレン等の有害大気汚染物質の対策が制度化された。

これに基づき、1998年より、有害大気汚染物質の中でも健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質について、地方公共団体により、1.2.3 有害大気汚染物質モニタリングにて後述する大気環境モニタリングが行われている。

さらに、VOCは、ベンゼン等のように物質自体に有害性があるほか、紫外線下で大気中の窒素酸化物等と反応し、Oxを生成することが知られている。

Oxも、目やのどの痛み、呼吸困難等、人への健康影響があるために環境基準が定められているものの、前述のとおり、環境基準の達成状況が低いことから、原因物質の1つであるVOCの排出抑制を行うため、2004年5月に大気汚染防止法を改正し、2006年より、工場等の固定発生源からのVOC排出抑制対策が開始された¹⁸⁾。大気汚染防止法第2条により、VOCとは「大気中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物（ただし、浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める次の物質を除く：①メタン、②クロロジフルオロメタン（HCFC-22）、③2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HCFC-124）、④1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC-141b）、⑤1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC-142b）、⑥3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン（HCFC-225ca）、⑦1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC-225cb）、⑧1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン（HFC-43-10mee。））」と定義しており、平成12年度における排出量推計結果に基づき排出量の多い100物質が、主なVOCsとされている（表1-3）¹⁹⁾。

表 1-3 大気汚染防止法において揮発性有機化合物 (VOC) に該当する主な物質 (100 物質)

番号	物質名	番号	物質名	番号	物質名
1	トルエン	35	テトラリン	69	テトラヒドロフラン
2	キシレン	36	メチルアミルケトン	70	エチレングリコールモノメチルエーテル
3	1,3,5-トリメチルベンゼン	37	メチルn-ブチルケトン	71	n-プロピルブロマイド
4	酢酸エチル	38	クロロメタン	72	メタクリル酸メチル
5	デカン	39	ベンジルアルコール	73	1,3-ブタジエン
6	メタノール	40	シクロペンタン	74	1,1-ジクロロエチレン
7	ジクロロメタン	41	2-メチル-1-ブテン	75	2,4-ジメチルペンタン
8	メチルエチルケトン	42	n-ヘプタン	76	酸化プロピレン
9	n-ブタン	43	ビスクロヘキシル	77	クロロホルム
10	イソブタン	44	N,N-ジメチルホルムアミド	78	臭化メチル
11	トリクロロエチレン	45	トランス-2-ペンテン	79	ジペンテン
12	イソプロピルアルコール	46	シス-2-ペンテン	80	1-ヘプテン
13	酢酸ブチル	47	スチレン	81	1,4-ジオキサン
14	アセトン	48	N-メチル-2-ピロリドン	82	アセトニトリル
15	メチルイソブチルケトン	49	エチルセロソルブアセテート	83	塩化アリル
16	ブチルセロソルブ	50	ベンゼン	84	アクリル酸
17	n-ヘキサン	51	イソホロン	85	イソプレン
18	n-ブタノール	52	シクロヘキサノン	86	アセトアルデヒド
19	n-ペンタン	53	エタノール	87	1,2-ジクロロプロパン
20	cis-2-ブテン	54	メチルシクロペンタン	88	メチルセロソルブアセテート
21	イソブタノール	55	酢酸ビニル	89	エチレンオキシド
22	プロピレングリコールモノエチルエーテル	56	3-メチルヘキサン	90	o-ジクロロベンゼン
23	テトラクロロエチレン	57	2,3-ジメチルブタン	91	クロロベンゼン
24	シクロヘキサン	58	2,2-ジメチルブタン	92	ギ酸メチル
25	酢酸プロピル	59	メチルシクロヘキサン	93	トリエチルアミン
26	トランス-2-ブテン	60	イソプロピルセロソルブ	94	3-メチルヘプタン
27	エチルセロソルブ	61	1,2-ジクロロエタン	95	フェノール
28	ウンデカン	62	塩化ビニル	96	ナフタレン
29	ノナン	63	テトラフルオロエチレン	97	アクリル酸メチル
30	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	64	エチルベンゼン	98	ジクロロヘキシルアミン
31	2-メチルペンタン	65	クメン	99	ホルムアルデヒド
32	エチレングリコール	66	クロロエタン	100	エピクロロヒドリン
33	2-メチル-2-ブテン	67	トリクロロエタン		
34	エチルシクロヘキサン	68	アクリロニトリル		

注 1 : 本表は平成 12 年度における排出量推計結果に基づき排出量の多い順に配列した。

注 2 : 物質名には通称を含む。

1.2.3 有害大気汚染物質モニタリング

1996 年に改正された大気汚染防止法により、低濃度ではあるが長期曝露によって人の健康に対するリスクが懸念されるベンゼンやトリクロロエチレン等の有害大気汚染物質の中でも健康に対するリスクが高いと考えられる化学物質 22 種 (優先取組物質) を中心に、地方公共団体による大気環境モニタリングが行われている。1996 年の中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告によると、生涯平均曝露を把握するための有害大気汚染物

質のモニタリングは、長期間の平均的な濃度を把握することが主眼となること及びモニタリング結果を的確に対策へ反映させる必要があることを考慮し、1年間の平均濃度とすることが適当であると報告している⁸⁾。

このため、ダイオキシン類を除く有害大気汚染物質のモニタリングは、環境省通知により定められた有害大気汚染物質測定方法マニュアルや「原則として月1回以上の頻度で、連続24時間のサンプリング」することを定めた事務処理基準に従い、多くの地方公共団体が、月1回、24時間採取の間欠的測定を実施しており、年間12日程度のモニタリングデータから年平均値を算出している¹⁰⁾。

1.2.4 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）

有害性のある様々な化学物質の環境への排出量を把握することなどにより、化学物質を取り扱う事業者の自主的な化学物質の管理の改善を促進し、化学物質による環境の保全上の支障が生ずることを未然に防止することを目的として、1999年に制定された法律である。化管法により、SDS（Safety Data Sheet：安全データシート）制度及びPRTR（Pollutant Release and Transfer Register：化学物質排出移動量届出）制度が規定されている。

SDS制度は、事業者が化学物質を他の事業者に譲渡・提供する際、その化学物質の性状や取扱いに関する情報の提供を義務付ける制度であり、PRTR制度は、法により定められた有害なおそれのある化学物質について、環境への排出量及び廃棄物に含まれての移動量を、事業者が自ら把握して国に届け出をし、国は届出データや推計に基づき、排出量・移動量を集計・公表する制度である。前述のとおり、環境中に広く存在しており、暴露の可能性があると認められる物質は「第一種指定化学物質」と指定されており、表1-4に示す462物質について排出量等の把握が行われている。

表 1-4 化管法対象物質のうち第一種指定化学物質一覧 (462 物質)

号	CAS No	物質名	号	CAS No	物質名
1	-	亜鉛の水溶性化合物	48	2104-64-5	O-エチル=O-4-ニトロフェニル=フェニルホスホノチオアート(別名EPN)
2	79-06-1	アクリルアミド	49	40487-42-1	N-(1-エチルプロピル)-2,6-ジニトロ-3,4-キシリジン(別名ペンディメタリン)
3	140-88-5	アクリル酸エチル	50	2212-67-1	S-エチル=ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カルボチオアート(別名モリネート)
4	-	アクリル酸及びその水溶性塩	51	149-57-5	2-エチルヘキサノ酸
5	2439-35-2	アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル	52	83130-01-2	エチル=(Z)-3-(N-ベンジル-N-[[メチル(1-メチルチオエチリデンアミノオキシカルボニル)アミノ[チオ]アミノ]プロピオナート(別名アラニカルブ)
6	818-61-1	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	53	100-41-4	エチルベンゼン
7	141-32-2	アクリル酸ノルマル-ブチル	54	98886-44-3	O-エチル=S-1-メチルプロピル=(2-オキシ-3-チアソリジニル)ホスホノチオアート(別名ホスチアゼート)
8	96-33-3	アクリル酸メチル	55	151-56-4	エチレンイミン
9	107-13-1	アクリロニトリル	56	75-21-8	エチレンオキシド
10	107-02-8	アクロレイン	57	110-80-5	エチレングリコールモノエチルエーテル
11	26628-22-8	アジ化ナトリウム	58	109-86-4	エチレングリコールモノメチルエーテル
12	75-07-0	アセトアルデヒド	59	107-15-3	エチレンジアミン
13	75-05-8	アセトニトリル	60	60-00-4	エチレンジアミン四酢酸
14	75-86-5	アセトキシアノヒドリン	61	12427-38-2	N,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)マンガン(別名マンネブ)
15	83-32-9	アセナフテン	62	8018-01-7	N,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)マンガンとN,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)亜鉛の錯化合物(別名マンコゼブ又はマンゼブ)
16	78-67-1	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	63	85-00-7	1,1'-エチレン-2,2'-ビピリジニウム=ジプロミド(別名ジクアトジプロミド又はジクワット)
17	90-04-0	オルト-アニジジン	64	80844-07-1	2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジルエーテル(別名エトフェンブロックス)
18	62-53-3	アニリン	65	106-89-8	エピクロロヒドリン
19	82-45-1	1-アミノ-9,10-アントラキノン	66	106-88-7	1,2-エポキシブタン
20	141-43-5	2-アミノエタノール	67	556-52-5	2,3-エポキシ-1-プロパノール
21	1698-60-8	5-アミノ-4-クロロ-2-フェニルピリダジン-3(2H)-オン(別名クロリダゾン)	68	75-56-9	1,2-エポキシプロパン(別名酸化プロピレン)
22	120068-37-3	5-アミノ-1-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-シアノ-4-[(トリフルオロメチル)スルフィニル]ピラゾール(別名フィプロニル)	69	122-60-1	2,3-エポキシプロピル=フェニルエーテル
23	123-30-8	パラ-アミノフェノール	70	155569-91-8	エマメクチン安息香酸塩(別名エマメクチンB1a安息香酸塩及びエマメクチンB1b安息香酸塩の混合物)
24	591-27-5	メタ-アミノフェノール	71	7705-08-0	塩化第二鉄
25	21087-64-9	4-アミノ-6-ターシャリ-ブチル-3-メチルチオ-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン(別名メトリブジン)	72	85535-84-8	塩化パラフィン(炭素数が10から13までのもの及びその混合物に限る。)
26	107-11-9	3-アミノ-1-プロペン	73	111-87-5	1-オクタノール
27	41394-05-2	4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン(別名メタミロン)	74	1806-26-4	パラ-オクチルフェノール
28	107-18-6	アリルアルコール	75	-	カドミウム及びその化合物
29	106-92-3	1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン	76	105-60-2	イブシロン-カブロラクタム
30	-	直鎖アルキルベンゼンホルン酸及びその塩(アルキル基の炭素数が10から14までのもの及びその混合物に限る。)	77	156-62-7	カルシウムシアナミド
31	-	アンチモン及びその化合物	78	105-67-9	2,4-キシレノール
32	120-12-7	アントラセン	79	576-26-1	2,6-キシレノール
33*	1332-21-4	石綿	80	1330-20-7	キシレン
34	4098-71-9	3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル=イソシアネート	81	91-22-5	キノリン
35	78-84-2	イソブチルアルデヒド	82	-	銀及びその水溶性化合物
36	78-79-5	イソブレン	83	98-82-8	クメン
37	80-05-7	4,4'-イソプロピリデンジフェノール(別名ビスフェノールA)	84	107-22-2	グリオキサール
38	4162-45-2	2,3'-[イソプロピリデンビス[(2,6-ジプロモ-4,1-フェニレン)オキシ]]ジエタノール	85	111-30-8	グルタルアルデヒド
39	22224-92-6	N-イソプロピルアミノホスホン酸O-エチル-O-(3-メチル-4-メチルチオフェニル)(別名フェナミホス)	86	1319-77-3	クレゾール
40	149877-41-8	イソプロピル=2-(4-メトキシフェニル-3-イル)ヒドラジノホルマート(別名ビフェナゼート)	87	-	クロム及び三価クロム化合物
41	66332-96-5	3'-イソプロポキシ-2-トリフルオロメチルベンズアニリド(別名フルトラニル)	88	-	六価クロム化合物
42	96-45-7	2-イミダゾリジンチオン	89	95-51-2 106-47-8 108-42-9	クロロアニリン
43	13516-27-3	1,1'-[イミノジ(オクタメチレン)]ジグアニジン(別名イミノクタジン)	90	1912-24-9	2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン(別名アトラジン)
44	-	インジウム及びその化合物	91	21725-46-2	2-(4-クロロ-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ-2-メチルプロピオニトリル(別名シアナジン)
45	75-08-1	エタンチオール	92	129558-76-5	4-クロロ-3-エチル-1-メチル-N-[4-(パラトルルオキシ)ベンジル]ピラゾール-5-カルボキサミド(別名トルフェンピラド)
46	76578-14-8	エチル=2-[4-(6-クロロ-2-キノキサリニルオキシ)フェノキシ]プロピオナート(別名キザロホップエチル)	93	51218-45-2	2-クロロ-2'-エチル-N-(2-メトキシ-1-メチルエチル)-6'-メチルアセトアニリド(別名メトラクロール)
47	36335-67-8	O-エチル=O-(6-ニトロ-メタ-トリル)=セカンダリーブチルホスホリアミドチオアート(別名ブタミホス)	94	75-01-4	クロロエチレン(別名塩化ビニル)

表 1-4 化管法対象物質のうち第一種指定化学物質一覧 (462 物質) (続き)

号	CAS No	物質名	号	CAS No	物質名
95	79622-59-6	3-クロロ-N-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-アルファ,アルファ,アルファトリフルオロ-2,6-ジニトロ-パラトルイジン(別名フルアジナム)	140	39515-41-8	(RS)-アルファ-シアノ-3-フェノキシベンジル =2,2,3,3-テトラメチルシクロプロパンカルボキシラート(別名フェンプロバトリン)
96	119446-68-3	1-([2-[2-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)フェニル]-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル)-1H-1,2,4-トリアゾール(別名ジフェノコナゾール)	141	57966-95-7	トランス-1-(2-シアノ-2-メキシイミノアセチル)-3-エチルウレア(別名シモキサニル)
97	611-19-8	1-クロロ-2-(クロロメチル)ベンゼン	142	615-05-4	2,4-ジアミノアニソール
98	79-11-8	クロロ酢酸	143	101-80-4	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
99	105-39-5	クロロ酢酸エチル	144	-	無機シアン化合物(錯塩及びシアン酸塩を除く。)
100	51218-49-6	2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(2-プロポキシエチル)アセトアニド(別名プレチラクロール)	145	100-37-8	2-(ジエチルアミノ)エタノール
101	15972-60-8	2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(メキシメチル)アセトアニド(別名アラクロール)	146	29232-93-7	O-2-ジエチルアミノ-6-メチルピリミジン-4-イル=O,O-ジメチル=ホスホロチオアート(別名ピリミホスメチル)
102	97-00-7	1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼン	147	28249-77-6	N,N-ジエチルチオカルバミン酸S-4-クロロベンジル(別名チオベンカルブ又はベンチオカーブ)
103	75-68-3	1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(別名HCFC-142b)	148	125306-83-4	N,N-ジエチル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)スルホニル-1H-1,2,4-トリアゾール-1-カルボキサミド(別名カフェンストロール)
104	75-45-6	クロロジフルオロメタン(別名HCFC-22)	149	56-23-5	四塩化炭素
105	2837-89-0	2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン(別名HCFC-124)	150	123-91-1	1,4-ジオキサソ
106	-	クロロトリフルオロエタン(別名HCFC-133)	151	646-06-0	1,3-ジオキサソ
107	75-72-9	クロロトリフルオロメタン(別名CFC-13)	152	15263-53-3	1,3-ジカルバモイルチオ-2-(N,N-ジメチルアミノ)-プロパン(別名カルタップ)
108	7085-19-0 93-65-2	(RS)-2-(4-クロロ-オルト-トリルオキシ)プロピオン酸(別名メコプロップ)	153	7696-12-0	シクロヘキサ-1-エン-1,2-ジカルボキシイミドメチル=(1RS)-シス-トランス-2,2-ジメチル-3-(2-メチルプロパ-1-エニル)シクロプロパンカルボキシラート(別名テトラメトリン)
109	95-49-8	オルト-クロロトルエン	154	108-91-8	シクロヘキシルアミン
110	106-43-4	パラ-クロロトルエン	155	17796-82-6	N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド
111	121-87-9	2-クロロ-4-ニトロアニリン	156	27134-27-6	ジクロロアニリン
112	88-73-3	2-クロロニトロベンゼン	157	107-06-2	1,2-ジクロロエタン
113	122-34-9	2-クロロ-4,6-ビス(エチルアミノ)-1,3,5-トリアジン(別名シマジン又はCAT)	158	75-35-4	1,1-ジクロロエチレン(別名塩化ビニリデン)
114	133220-30-1	(RS)-2-[2-(3-クロロフェニル)-2,3-エポキシプロピル]-2-エチルインダン-1,3-ジオン(別名インダノファン)	159	156-59-2	シス-1,2-ジクロロエチレン
115	158237-07-1	4-(2-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-N-エチル-4,5-ジヒドロ-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カルボキサミド(別名フェントラザミド)	160	101-14-4	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン
116	78587-05-0	(4RS,5RS)-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソ-1,3-チアゾリジン-3-カルボキサミド(別名ヘキシチアゾクス)	161	75-71-8	ジクロロジフルオロメタン(別名CFC-12)
117	107534-96-3	(RS)-1-パラ-クロロフェニル-4,4-ジメチル-3-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ペンタン-3-オール(別名テブコナゾール)	162	23950-58-5	3,5-ジクロロ-N-(1,1-ジメチル-2-プロピニル)ベンズアミド(別名プロピザミド)
118	88671-89-0	2-(4-クロロフェニル)-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ヘキサニトリル(別名ミクロプタニル)	163	-	ジクロロテトラフルオロエタン(別名CFC-114)
119	114369-43-6	(RS)-4-(4-クロロフェニル)-2-フェニル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)フチロニトリル(別名フェンブコナゾール)	164	306-83-2	2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(別名HCFC-123)
120	95-57-8	オルト-クロロフェノール	165	95-73-8	2,4-ジクロロトルエン
121	106-48-9	パラ-クロロフェノール	166	99-54-7	1,2-ジクロロ-4-ニトロベンゼン
122	598-78-7	2-クロロプロピオン酸	167	89-61-2	1,4-ジクロロ-2-ニトロベンゼン
123	107-05-1	3-クロロプロペン(別名塩化アリル)	168	36734-19-7	3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド(別名イプロジオン)
124	99485-76-4	1-(2-クロロベンジル)-3-(1-メチル-1-フェニルエチル)ウレア(別名クミルロン)	169	330-54-1	3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(別名ジウロン又はDCMU)
125	108-90-7	クロロベンゼン	170	112281-77-3	(RS)-2-(2,4-ジクロロフェニル)-3-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)プロピル=1,1,2,2-テトラフルオロエチル=エーテル(別名テトラコナゾール)
126	76-15-3	クロロベンタフルオロエタン(別名CFC-115)	171	60207-90-1	(2RS,4RS)-1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1,3-ジオキサソラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール及び(2RS,4SR)-1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1,3-ジオキサソラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾールの混合物(別名プロピコナゾール)
127	67-66-3	クロロホルム	172	153197-14-9	3-[1-(3,5-ジクロロフェニル)-1-メチルエチル]-3,4-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-2H-1,3-オキサジン-4-オン(別名オキサジクロメホン)
128	74-87-3	クロロメタン(別名塩化メチル)	173	50471-44-8	(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ピニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン(別名ピンクゾリン)
129	59-50-7	4-クロロ-3-メチルフェノール	174	330-55-2	3-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メキシ-1-メチル尿素(別名リニユロン)
130	94-74-6	(4-クロロ-2-メチルフェノキシ)酢酸(別名MCP又はMCPA)	175	94-75-7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(別名2,4-D又は2,4-PA)
131	563-47-3	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	176	1717-00-6	1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(別名HCFC-141b)
132	-	コバルト及びその化合物	177	75-43-4	ジクロロフルオロメタン(別名HCFC-21)
133	111-15-9	酢酸2-エトキシエチル(別名エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)	178	78-87-5	1,2-ジクロロプロパン
134	108-05-4	酢酸ビニル	179	542-75-6	1,3-ジクロロプロペン(別名D-D)
135	110-49-6	酢酸2-メキシエチル(別名エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート)	180	91-94-1	3,3'-ジクロロベンジジン
136	90-02-8	サリチルアルデヒド	181	95-50-1 106-46-7	ジクロロベンゼン
137	420-04-2	シアナミド			
138	139920-32-4	(RS)-2-シアノ-N-[(R)-1-(2,4-ジクロロフェニル)エチ]-3,3-ジメチルブチラミド(別名ジクロシメット)			
139	66841-25-6	(S)-アルファ-シアノ-3-フェノキシベンジル=(1R,3S)-2,2-ジメチル-3-(1,2,2,2-テトラプロモエチル)シクロプロパンカルボキシラート(別名トラロメトリン)			

表 1-4 化管法対象物質のうち第一種指定化学物質一覧 (462 物質) (続き)

号	CAS No	物質名	号	CAS No	物質名
182	71561-11-0	2-[4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-ピラゾリルオキシ]アセトフェノン(別名ピラゾキシフェン)	229	23564-05-8	ジメチル=4,4'-(オルト-フェニレン)ビス(3-チオアロファナート)(別名チオアファネートメチル)
183	58011-68-0	4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-ピラゾリル=4-トルエンシルホナート(別名ピラゾレート)	230	793-24-8	N-(1,3-ジメチルピチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン
184	1194-65-6	2,6-ジクロロベンゾニトリル(別名ジクロロニル又はDBN)	231	119-93-7	3,3'-ジメチルベンジジン(別名オルトトリジン)
185	-	ジクロロペンタフルオロプロパン(別名HCFC-225)	232	68-12-2	N,N-ジメチルホルムアミド
186	75-09-2	ジクロロメタン(別名塩化メチレン)	233	2597-03-7	2-[(ジメチルホスフィンチオイル)チオ]-2-フェニル酢酸エチル(別名フェントエート又はPAP)
187	3347-22-6	2,3-ジシアノ-1,4-ジチアアントラキノン(別名ジチアノン)	234	7726-95-6	臭素
188	101-83-7	N,N-ジシクロヘキシルアミン	235	-	臭素酸の水溶性塩
189	4979-32-2	N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド	236	3861-47-0	3,5-ジヨード-4-オクタニルオキシベンゾニトリル(別名アイオキシニル)
190	77-73-6	ジシクロペンタジエン	237	-	水銀及びその化合物
191	50512-35-1	1,3-ジチオラン-2-イリデンマロン酸ジイソプロピル(別名イソプロチオラン)	238	61788-32-7	水素化テルフェニル
192	17109-49-8	ジチオリン酸O-エチル-S,S-ジフェニル(別名エディフェンホス又はEDDP)	239	-	有機スズ化合物
193	298-04-4	ジチオリン酸O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)(別名エチルチオメタン又はジスルホトン)	240	100-42-5	スチレン
194	2310-17-0	ジチオリン酸O,O-ジエチル-S-[(6-クロロ-2,3-ジヒドロ-2-オキソベンゾオキサゾリニル)メチル](別名ホサロン)	241	4016-24-4	2-スルホヘキサデカン酸-1-メチルエステルナトリウム塩
195	34643-46-4	ジチオリン酸O-2,4-ジクロロフェニル-O-エチル-S-プロピル(別名プロチオホス)	242	-	セレン及びその化合物
196	950-37-8	ジチオリン酸S-(2,3-ジヒドロ-5-メトキシ-2-オキシ-1,3,4-チアジアゾール-3-イル)メチル-O,O-ジメチル(別名メチダチオン又はDMTP)	243	-	ダイオキシソ類
197	121-75-5	ジチオリン酸O,O-ジメチル-S-1,2-ビス(エトキシカルボニル)エチル(別名マラソン又はマラチオン)	244	533-74-4	2-チオキノ-3,5-ジメチルテトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン(別名ダゾメット)
198	60-51-5	ジチオリン酸O,O-ジメチル-S-[(N-メチルカルバモイル)メチル](別名ジメトエート)	245	62-56-6	チオ尿素
199	16090-02-1	ジナトリウム-2,2'-ピニレンビス[5-(4-ホルホリノ-6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)ベンゼンシルホナート](別名C1フルオレスセント260)	246	108-98-5	チオフェノール
200	25321-14-6	ジニトロトルエン	247	77458-01-6	チオリン酸O-1-(4-クロロフェニル)-4-ピラゾリル-O-エチル-S-プロピル(別名ピラクロホス)
201	51-28-5	2,4-ジニトロフェノール	248	333-41-5	チオリン酸O,O-ジエチル-O-(2-イソプロピル-6-メチル-4-ピリミジニル)(別名ダイアジノン)
202	1321-74-0	ジピニルベンゼン	249	2921-88-2	チオリン酸O,O-ジエチル-O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジニル)(別名クロルピリホス)
203	122-39-4	ジフェニルアミン	250	18854-01-8	チオリン酸O,O-ジエチル-O-(5-フェニル-3-イソオキサゾリル)(別名イソキサチオン)
204	101-84-8	ジフェニルエーテル	251	122-14-5	チオリン酸O,O-ジメチル-O-(3-メチル-4-ニトロフェニル)(別名フェントロチオン又はMEP)
205	102-06-7	1,3-ジフェニルグアニジン	252	55-38-9	チオリン酸O,O-ジメチル-O-(3-メチル-4-メチルチオフェニル)(別名フェンチオン又はMPP)
206	55285-14-8	N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバミン酸2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-7-ペンゾ[b]フラニル(別名カルボスルファン)	253	41198-08-7	チオリン酸O-4-プロモ-2-クロロフェニル-O-エチル-S-プロピル(別名プロフェノホス)
207	128-37-0	2,6-ジターシャリ-ブチル-4-クレゾール(別名BHT)	254	26087-47-8	チオリン酸S-ベンジル-O,O-ジイソプロピル(別名イプロベンホス又はIBP)
208	96-76-4	2,4-ジターシャリ-ブチルフェノール	255	1163-19-5	デカプロモジフェニルエーテル
209	124-48-1	ジプロモクロロメタン	256	334-48-5	デカン酸
210	10222-01-2	2,2-ジプロモ-2-シアノアセトアミド(別名DBNPA)	257	112-30-1 25339-17-7	デシルアルコール(別名デカノール)
211	-	ジプロモテトラフルオロエタン(別名ハロン-2402)	258	100-97-0	1,3,5,7-テトラアザトリシクロ[3.3.1.1(3,7)]デカン(別名ヘキサメチレンテトラミン)
212	30560-19-1	(RS)-O,S-ジメチル=アセチルホスホルアミドチオアート(別名アセフェート)	259	97-77-8	テトラエチルチウラムジスルフィド(別名ジスルフィラム)
213	127-19-5	N,N-ジメチルアセトアミド	260	1897-45-6	テトラクロロイソフタロニトリル(別名クロロタロニル又はTPN)
214	95-68-1	2,4-ジメチルアニリン	261	27355-22-2	4,5,6,7-テトラクロロイソペンゾフラン-1(3H)-オン(別名フサライド)
215	87-62-7	2,6-ジメチルアニリン	262	127-18-4	テトラクロロエチレン
216	121-69-7	N,N-ジメチルアニリン	263	-	テトラクロロジフルオロエタン(別名CFC-112)
217	31895-21-3	5-ジメチルアミノ-1,2,3-トリチアン(別名チオンクラム)	264	118-75-2	2,3,5,6-テトラクロロ-パラ-ベンゾキノ
218	124-40-3	ジメチルアミン	265	11070-44-3	テトラヒドロメチル無水フタル酸
219	624-92-0	ジメチルジスルフィド	266	79538-32-2	2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル=(Z)-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート(別名テラフトリン)
220	-	ジメチルジチオカルバミン酸の水溶性塩	267	59669-26-0	3,7,9,13-テトラメチル-5,11-ジオキサ-2,8,14-トリチア-4,7,9,12-テトラアザペンタデカ-3,12-ジエン-6,10-ジオン(別名チオジカルブ)
221	82560-54-1	2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1-ペンゾフラン-7-イル=N-[N-(2-エトキシカルボニルエチル)-N-イソプロピルスルフェナモイル]-N-メチルカルバマート(別名ベンツラカルブ)	268	137-26-8	テトラメチルチウラムジスルフィド(別名チウラム又はチラム)
222	62850-32-2	N,N-ジメチルチオカルバミン酸S-4-フェノキシブチル(別名フェノチオカルブ)	269	505-32-8	3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-1-エン-3-オール(別名イソフィートール)
223	112-18-5	N,N-ジメチルデシルアミン	270	100-21-0	テレフタル酸
224	1643-20-5	N,N-ジメチルデシルアミン=N-オキシド	271	120-61-6	テレフタル酸ジメチル
225	52-68-6	ジメチル=2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシエチルホスホナート(別名トリクロロホス又はDEP)	272	-	銅水溶性塩(錯塩を除く。)
226	57-14-7	1,1-ジメチルヒドラジン	273	112-53-8	1-ドデカノール(別名ノルマルドデシルアルコール)
227	1910-42-5	1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム=ジクロリド(別名パラコート又はパラコートジクロリド)	274	25103-58-6	ターシャリドデカンチオール
228	91-97-4	3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイル=ジイソシアネート	275	151-21-3	ドデシル硫酸ナトリウム
			276	112-57-2	3,6,9-トリアザウンデカン-1,11-ジアミン(別名テトラエチレンペンタミン)

表 1-4 化管法対象物質のうち第一種指定化学物質一覧 (462 物質) (続き)

号	CAS No	物質名	号	CAS No	物質名	
277	121-44-8	トリエチルアミン	331	95465-99-9	S,S-ビス(1-メチルプロピル)=O-エチル=ホスホロジチオアート(別名カズサホス)	
278	112-24-3	トリエチレンテトラミン	332	-	砒素及びその無機化合物	
279	71-55-6	1,1,1-トリクロロエタン	333	302-01-2	ヒドラジン	
280	79-00-5	1,1,2-トリクロロエタン	334	99-76-3	4-ヒドロキシ安息香酸メチル	
281	79-01-6	トリクロロエチレン	335	103-90-2	N-(4-ヒドロキシフェニル)アセトアミド	
282	76-03-9	トリクロロ酢酸	336	123-31-9	ヒドロキノン	
283	108-77-0	2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン	337	100-40-3	4-ビニル-1-シクロヘキセン	
284	-	トリクロロトリフルオロエタン(別名CFC-113)	338	100-69-6	2-ビニルピリジン	
285	76-06-2	トリクロロニトロメタン(別名クロロピクリン)	339	88-12-0	N-ビニル-2-ピロリドン	
286	55335-06-3	(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)オキシ酢酸(別名トリクロロピル)	340	92-52-4	ピフェニル	
287	88-06-2	2,4,6-トリクロロフェノール	341	110-85-0	ピペラジン	
288	75-69-4	トリクロロフルオロメタン(別名CFC-11)	342	110-86-1	ピリジン	
289	96-18-4	1,2,3-トリクロロプロパン	343	120-80-9	ピロカテコール(別名カテコール)	
290	12002-48-1	トリクロロベンゼン	344	96-09-3	フェニルオキシラン	
291	2451-62-9	1,3,5-トリス(2,3-エポキシプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン	345	100-63-0	フェニルヒドラジン	
292	102-82-9	トリブチルアミン	346	90-43-7	2-フェニルフェノール	
293	1582-09-8	アルファ,アルファ,アルファトリフルオロ-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-パラトルイジン(別名トリフルラリン)	347	941-69-5	N-フェニルマレイミド	
294	118-79-6	2,4,6-トリプロモフェノール	95-54-5	348	106-50-3	フェニレンジアミン
295	3452-97-9	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	108-45-2	349	108-95-2	フェノール
296	95-63-6	1,2,4-トリメチルベンゼン	3-フェノキシベンジル=3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート(別名ベルメトリン)	350	52645-53-1	
297	108-67-8	1,3,5-トリメチルベンゼン	351	106-99-0	1,3-ブタジエン	
298	26471-62-5	トリレンジイソシアネート	352	131-17-9	フタル酸ジアリル	
299	95-53-4 106-49-0	トルイジン	353	84-66-2	フタル酸ジエチル	
300	108-88-3	トルエン	354	84-74-2	フタル酸ジノルマル-ブチル	
301	25376-45-8	トルエンジアミン	355	117-81-7	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	
302	91-20-3	ナフタレン	356	85-68-7	フタル酸ノルマル-ブチル=ベンジル	
303	3173-72-6	1,5-ナフタレンジイソシアネート	357	69327-76-0	2-ターシャリ-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニルテトラヒドロ-4H-1,3,5-チアジアジン-4-オン(別名プロロフェジン)	
304	7439-92-1	鉛	358	112410-23-8	N-ターシャリ-ブチル-N'-(4-エチルベンゾイル)-3,5-ジメチルペンゾヒドラジド(別名テブフェノジド)	
305	-	鉛化合物	359	2426-08-6	ノルマル-ブチル-2,3-エポキシプロピルエーテル	
306	13048-33-4	ニアクリル酸ヘキサメチレン(別名HDDA)	360	17804-35-2	N-[1-(N-ノルマル-ブチルカルバモイル)-1H-2-ベンゾイミダゾリル]カルバミン酸メチル(別名ベノミル)	
307	7699-43-6	二塩酸化ジルコニウム	361	122008-85-9	1-ターシャリ-ブチル-3-(2,6-ジイソプロピル-4-フェノキシ)プロピオナート(別名シハロホップブチル)	
308	7440-02-0	ニッケル	362	80060-09-9	5-ターシャリ-ブチル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2(3H)-オン(別名オキサジアゾン)	
309	-	ニッケル化合物	363	19666-30-9	ターシャリ-ブチル=4-((1,3-ジメチル-5-フェノキシ-4-ピラゾリル)メチリデン)アミノオキシメチルベンゾアート(別名フェンビロキシメート)	
310	139-13-9	ニトリロ三酢酸	364	134098-61-6	2,4-ターシャリ-ブチルフェノキシシクロヘキシル=2-プロピニル=スルフィット(別名プロバキット又はBPSPS)	
311	91-23-6	オルト-ニトロアニソール	365	25013-16-5	N-(4-ターシャリ-ブチル-5-(4-ターシャリ-ブチルベンジルチオ)-4-クロロ-3(2H)-ピリダジン(別名ピリダベン)	
312	88-74-4	オルト-ニトロアニリン	366	75-91-2	N-(4-ターシャリ-ブチル)シクロ-3-エチル-1-メチルピラゾール-5-カルボキサミド(別名テブフェンラド)	
313	55-63-0	ニトログリセリン	367	89-72-5	N-(ターシャリ-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド	
314	100-00-5	パラ-ニトロクロロベンゼン	368	98-54-4	2-ターシャリ-ブチル-5-メチルフェノール	
315	88-72-2	オルト-ニトロトルエン	369	2312-35-8	ふっ化水素及びその水溶性塩	
316	98-95-3	ニトロベンゼン	370	96489-71-3	2-ブテナール	
317	75-52-5	ニトロメタン	371	119168-77-3	N-ブトキシメチル-2-クロロ-2',6'-ジエチルアセトアニリド(別名ブタクロール)	
318	75-15-0	二硫化炭素	372	95-31-8		
319	143-08-8	1-ノナノール(別名ノルマル-ノニルアルコール)	373	88-60-8		
320	25154-52-3	ノニルフェノール	374	-		
321	-	バナジウム化合物	375	4170-30-3		
322	3618-72-2	5'-[N,N-ビス(2-アセチルオキシエチル)アミノ]-2'-(2-プロモ-4,6-ジニトロフェニルアゾ)-4'-メトキシアセトアニリド	376	23184-66-9		
323	1014-70-6	2,4-ビス(エチルアミノ)-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン(別名シメトリン)				
324	101-90-6	1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン				
325	10380-28-6	ビス(8-キノリノラト)銅(別名オキシ銅又は有機銅)				
326	74115-24-5	3,6-ビス(2-クロロフェニル)-1,2,4,5-テトラジン(別名クロフェンチジン)				
327	782-74-1	1,2-ビス(2-クロロフェニル)ヒドラジン				
328	137-30-4	ビス(N,N-ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛(別名ジラム)				
329	64440-88-6	ビス(N,N-ジメチルジチオカルバミン酸)N,N'-エチレンビス(チオカルバモイルチオ亜鉛)(別名ポリカーバメート)				
330	80-43-3	ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)=ペルオキシド				

表 1-4 化管法対象物質のうち第一種指定化学物質一覧 (462 物質) (続き)

号	CAS No	物質名	号	CAS No	物質名
377	110-00-9	フuran	425	2631-40-5	N-メチルカルバミン酸2-イソプロピルフェニル (別名イソプロカブ又はMIPC)
378	12071-83-9	N,N'-プロピレンビス(ジチオカルバミン酸)と亜鉛の重合物(別名プロビネフ)	426	1563-66-2	N-メチルカルバミン酸2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル(別名カルボフラン)
379	107-19-7	2-プロピル-1-オール	427	63-25-2	N-メチルカルバミン酸1-ナフチル (別名カルバリル又はNAC)
380	353-59-3	プロモクロロジフルオロメタン(別名ハロン-1211)	428	3766-81-2	N-メチルカルバミン酸2-sec-ブチルフェニル (別名フェノブカルブ又はBPMC)
381	75-27-4	プロモジクロロメタン	429	100784-20-1	メチル=3-クロロ-5-(4,6-ジメトキシ-2-ピリミジニルカルバモイル)スルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシラート(別名ハロスルフロメチル)
382	75-63-8	プロモトリフルオロメタン(別名ハロン-1301)	430	173584-44-6	メチル=(S)-7-クロロ-2,3,4a,5-テトラヒドロ-2-[メトキシカルボニル(4-トリフルオロメトキシフェニル)カルバモイル]イデンノ[1,2-c][1,3,4]オキサジアジン-4a-カルボキシラート(別名インドキサカルブ)
383	314-40-9	5-プロモ-3-セカンダリ-ブチル-6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン-2,4-ジオン(別名プロマシル)	431	131860-33-8	メチル=(E)-2-[2-[6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イルオキシ]フェニル]-3-メトキシアクリラート(別名アゾキシストロビン)
384	106-94-5	1-プロモプロパン	432	33089-61-1	3-メチル-1,5-ジ(2,4-キシリル)-1,3,5-トリアザペンタ-1,4-ジエン(別名アミトラズ)
385	75-26-3	2-プロモプロパン	433	144-54-7	N-メチルジチオカルバミン酸(別名カーバム)
386	74-83-9	プロモメタン(別名臭化メチル)	434	23135-22-0	メチル-N',N'-ジメチル-N-[(メチルカルバモイル)オキシ]-1-チオオキササムイミデート(別名オキサミル)
387	13356-08-6	ヘキサキス(2-メチル-2-フェニルプロピル)ジスタノキサン(別名酸化フェンブタズ)	435	136191-64-5	メチル=2-(4,6-ジメトキシ-2-ピリミジニルオキシ)-6-[1-(メトキシイミノ)エチル]ベンゾアート(別名ピリミノバックメチル)
388	115-29-7	6,7,8,9,10,10-ヘキサクロロ-1,5,5a,6,9,9a-ヘキサヒドロ-6,9-メタノ-2,4,3-ベンゾジオキサチエピン=3-オキシド(別名エンドスルファン又はベンゾエピン)	436	98-83-9	アルファ-メチルスチレン
389	112-02-7	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド	437	3268-49-3	3-メチルチオプロパナール
390	124-09-4	ヘキサメチレンジアミン	438	1321-94-4	メチルナフタレン
391	822-06-0	ヘキサメチレン=ジイソシアネート	439	108-99-6	3-メチルピリジン
392	110-54-3	ノルマル-ヘキサン	440	80-15-9	1-メチル-1-フェニルエチル=ヒドロペルオキシド
393	135-19-3	ベタナフトール	441	88-85-7	2-(1-メチルプロピル)-4,6-ジニトロフェニル
394	-	ベリリウム及びその化合物	442	55814-41-0	2-メチル-N-[3-(1-メチルエトキシ)フェニル]ベンズアミド(別名メブニル)
395	-	ペルオキシニ硫酸の水溶性塩	443	16752-77-5	S-メチル-N-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート(別名メソミル)
396	1763-23-1	ペルフルオロ(オクタン-1-スルホン酸)(別名PFOS)	444	141517-21-7	メチル=(E)-メトキシイミノ-(2-[[[(E)-1-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]エチリデン]アミノ]オキシ]メチル]フェニル)アセタート(別名トリフロキシストロビン)
397	98-07-7	ベンジリジン=トリクロリド	445	143390-89-0	メチル=(E)-メトキシイミノ[2-(オルトトリルオキシメチル)フェニル]アセタート(別名クレンキシムメチル)
398	100-44-7	ベンジル=クロリド(別名塩化ベンジル)	446	101-77-9	4,4'-メチレンジアニリン
399	100-52-7	ベンズアルデヒド	447	5124-30-1	メチレンビス(4,1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネート
400	71-43-2	ベンゼン	448	101-68-8	メチレンビス(4,1-フェニレン)=ジイソシアネート(別名MDI)
401	552-30-7	1,2,4-ベンゼントリカルボン酸1,2-無水物	449	13684-63-4	3-メトキシカルボニルアミノフェニル=3'-メチルカルバニラート(別名フェンメディファム)
402	73250-68-7	2-(2-ベンゾチアゾリルオキシ)-N-メチルアセトアニリド(別名メフェナセツ)	450	88678-67-5	N-(6-メトキシ-2-ピリジニル)-N-メチルチオカルバミン酸O-3-ターシャリーブチルフェニル(別名ピリブチカルブ)
403	119-61-9	ベンゾフェノン	451	120-71-8	2-メトキシ-5-メチルアニリン
404	87-86-5	ペンタクロロフェノール	452	149-30-4	2-メルカプトベンゾチアゾール
405	-	ほう素化合物	453	-	モリブデン及びその化合物
406	1336-36-3	ポリ塩化ビフェニル(別名PCB)	454	95-32-9	2-(モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール
407	-	ポリ(オキシエチレン)=アルキルエーテル(アルキル基の炭素数が12から15までのもの及びその混合物に限る。)	455	110-91-8	モルホリン
408	9036-19-5	ポリ(オキシエチレン)=オクチルフェニルエーテル	456	20859-73-8	りん化アルミニウム
409	9004-82-4	ポリ(オキシエチレン)=ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム	457	62-73-7	りん酸ジメチル=2,2-ジクロロピニル(別名ジクロロボス又はDDVP)
410	9016-45-9	ポリ(オキシエチレン)=ノニルフェニルエーテル	458	78-42-2	りん酸トリス(2-エチルヘキシル)
411	50-00-0	ホルムアルデヒド	459	115-96-8	りん酸トリス(2-クロロエチル)
412	-	マンガン及びその化合物	460	1330-78-5	りん酸トリトリル
413	85-44-9	無水フタル酸	461	115-86-6	りん酸トリフェニル
414	108-31-6	無水マレイン酸	462	126-73-8	りん酸トリ-ノルマル-ブチル
415	79-41-4	メタクリル酸			
416	688-84-6	メタクリル酸2-エチルヘキシル			
417	106-91-2	メタクリル酸2,3-エポキシプロピル			
418	2867-47-2	メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル			
419	97-88-1	メタクリル酸ノルマル-ブチル			
420	80-62-6	メタクリル酸メチル			
421	674-82-8	4-メチリデンオキサセタン-2-オン(別名ジケテン)			
422	89269-64-7	(Z)-2'-メチルアセトフェノン=4,6-ジメチル-2-ピリミジニルヒドラノン(別名フェムゾン)			
423	74-89-5	メチルアミン			
424	556-61-6	メチル=イソチオシアネート			

この他、届出対象外の事業所、家庭、農地、自動車等、届出義務対象外の排出源からの排出量は、国が届出外排出量として推計して集計し、届出排出量と届出外排出量を併せて公表している。日本の PRTR 制度によって届出あるいは推計された化学物質の排出量、移動量のデータは 2001 年度排出分から 20 年近くにわたり蓄積し、現在では化学物質管理政策の基盤となる情報インフラとして整備されており、化学物質管理に向けて、さらなる活用が期待される。

1.3 本研究の目的と構成

現代社会の生活において多岐にわたり用いられ、環境へ排出される化学物質について、化学物質によるリスク評価を行うためには、化学物質によるヒトへの曝露情報となる大気環境濃度が必要であり、現在、1 年間の平均濃度により、評価が行われている。化学物質の大気環境濃度は産業活動等の影響を受けて変動することから、大気環境濃度の年平均値を正確に把握するためには、できるだけ多くの観測データを用いて年平均値を把握することが望ましい。しかし、有害大気汚染物質は種類が多岐にわたるとともに、大気中での濃度が微量であり、より高度で複雑な測定機器と測定作業が必要であるため、分析に多大な労力が必要となり、測定数に限界がある。また、PRTR データ等、化学物質の排出量データを用いてシミュレーションモデルによる大気濃度を推計する手法においても、モデル推計値の精度検証が必要となる等の課題がある。このため、地方公共団体等による化学物質のリスク管理を促すため、より正確かつ効率よく化学物質の大気環境濃度を把握する手法を提案することが必要である。

本研究の目的は、大気への排出量の多い VOCs について、

- ① 現行の 24 時間採取で月 1 回の大気モニタリングによる年平均値の推定精度について、毎日の連続観測データを用いた解析により明らかにするとともに、より効率の良いモニタリング手法を示す。
- ② 大気試料中の VOCs の採取期間中におけるの保存安定性について、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにし、24 時間採取法における年平均値の誤差要因であった曜日による濃度変動を解消できる 1 週間連続採取法が適用可能な物質を示す。
- ③ PRTR データとシミュレーションモデルを用いた大気環境濃度の推計値の精度検証を行い、実測値との比較から評価し、実測値と乖離する物質について原因を推察して、モデル推計値の補正方法を提案する。

こととした。

研究対象とする VOCs は、物質自体に有害性等がある化管法第 1 種指定化学物質のほか、大気中で反応し Ox の生成原因となる可能性のある VOCs を選定し、表 1-5 に示す 141 物質とした。

表 1-5 本研究対象物質及び関連する法令等一覧

	研究対象物質	関連する法令等		②大防法			【参考】東京都の環境調査	
		① 化管法 第1種指定 化学物質	有害大気 汚染物質	主なVOC 100物質	Ox生成原 因となり得 るVOC	有害大気 汚染物質 モニタリング	VOC多成分 調査	
1	エタン				○		○	
2	エチレン				○		○	
3	プロパン				○		○	
4	プロピレン				○		○	
5	イソブタン			○	○		○	
6	n-ブタン			○	○		○	
7	アセチレン				○		○	
8	トランス-2-ブテン			○	○		○	
9	1-ブテン				○		○	
10	シス-2-ブテン			○	○		○	
11	イソペンタン				○		○	
12	1-ペンテン				○		○	
13	n-ペンタン			○	○		○	
14	イソブレン	○	○	○	○		○	
15	トランス-2-ペンテン			○	○		○	
16	シス-2-ペンテン			○	○		○	
17	2,2-ジメチルブタン			○	○		○	
18	シクロペンタン				○		○	
19	2,3-ジメチルブタン			○	○		○	
20	2-メチルペンタン			○	○		○	
21	3-メチルペンタン				○		○	
22	2-メチル-1-ペンテン				○		○	
23	n-ヘキサン	○		○	○		○	
24	メチルシクロペンタン			○	○		○	
25	ベンゼン	○	○ ^{*,**}	○	○	○	○	
26	2,4-ジメチルペンタン			○	○		○	
27	シクロヘキサン			○	○		○	
28	2-メチルヘキサン				○		○	
29	2,3-ジメチルペンタン				○		○	
30	3-メチルヘキサン				○		○	
31	2,2,4-トリメチルペンタン				○		○	
32	ヘプタン			○	○		○	
33	メチルシクロヘキサン			○	○		○	
34	2,3,4-トリメチルペンタン				○		○	
35	トルエン	○	○ ^{**}	○	○	○	○	
36	2-メチルヘプタン				○		○	
37	3-メチルヘプタン				○		○	
38	n-オクタン				○		○	
39	エチルベンゼン	○	○	○	○	○	○	
40	m-キシレン、p-キシレン	○	○	○	○	○	○	
41	スチレン	○	○	○	○	○	○	
42	o-キシレン	○	○	○	○	○	○	
43	n-ノナン			○	○		○	
44	イソプロピルベンゼン	○		○	○		○	
45	プロピルベンゼン				○		○	
46	3-エチルトルエン				○		○	
47	4-エチルトルエン				○		○	

* 大気環境基準項目 ** 有害大気汚染物質における優先取組物質

表 1-5 本研究対象物質及び関連する法令等一覧

(続き)

	関連する法令等 研究対象物質	① 化管法	② 大防法			【参考】東京都の環境調査	
		第1種指定 化学物質	有害大気 汚染物質	主なVOC 100物質	Ox生成原 因となり得 るVOC	有害大気 汚染物質 モニタリング	VOC多成分 調査
48	1,3,5-トリメチルベンゼン	○		○	○		○
49	2-エチルトルエン				○		○
50	1,2,4-トリメチルベンゼン	○			○		○
51	n-デカン			○	○		○
52	1,2,3-トリメチルベンゼン				○		○
53	m-ジエチルベンゼン				○		○
54	p-ジエチルベンゼン				○		○
55	n-ウンデカン			○	○		○
56	イソブテン				○		
57	3-メチル-1-ブテン				○		
58	2-メチル-1-ブテン			○	○		
59	2-メチル-2-ブテン			○	○		
60	1,3-ペンタジエン				○		
61	1-ヘキセン				○		
62	シス-3-ヘキセン				○		
63	2-ヘキセン				○		
64	シス-3-メチル-2-ペンテン				○		
65	エチルターシャリブチルエーテル				○		
66	トランス-3-メチル-2-ペンテン				○		
67	1-ヘプテン			○	○		
68	2-エチル-p-キシレン 4-エチル-m-キシレン				○		
69	1,2,3,5-テトラメチルベンゼン				○		
70	メタノール			○	○		
71	エタノール			○	○		
72	アセトン			○	○		○
73	イソプロピルアルコール			○	○		○
74	酢酸メチル				○		○
75	n-プロピルアルコール				○		○
76	メチルターシャリブチルエーテル				○		○
77	メチルエチルケトン			○	○		○
78	酢酸エチル			○	○		○
79	イソブタノール			○	○		○
80	n-ブタノール			○	○		○
81	メチルイソブチルケトン			○	○		○
82	酢酸ブチル			○	○		○
83	α-ピネン				○		○
84	カンフェン				○		○
85	β-ピネン				○		○
86	リモネン			○	○		○
87	HCFC-22	○					○
88	CFC-12	○			○		○
89	クロロメタン	○	○**	○	○	○	○
90	HCFC-142	○					○
91	CFC-114	○			○		○
92	塩化ビニル	○	○**		○	○	○
93	1,3-ブタジエン	○	○**	○	○	○	○

* 大気環境基準項目 ** 有害大気汚染物質における優先取組物質

表 1-5 本研究対象物質及び関連する法令等一覧

(続き)

	研究対象物質	関連する法令等	① 化管法	② 大防法	Ox生成原因となり得るVOC	【参考】東京都の環境調査 有害大気汚染物質 モニタリング	VOC多成分 調査
		第1種指定 化学物質	有害大気 汚染物質	主なVOC 100物質			
94	臭化メチル	○	○	○	○		○
95	クロロエタン		○	○	○		○
96	HCFC-123	○			○		○
97	CFC-11	○			○		○
98	HCFC-141	○					○
99	アクリロニトリル	○	○**	○	○	○	○
100	HCFC-225ca	○					○
101	塩化ビニリデン	○	○	○	○		○
102	ジクロロメタン	○	○*,**	○	○		○
103	塩化アリル	○	○	○	○		○
104	HCFC-225cb	○					○
105	CFC-113				○		○
106	1,1-ジクロロエタン				○	○	○
107	1,2-ジクロロエチレン	○	○		○		○
108	クロロホルム	○	○**	○	○	○	○
109	1,2-ジクロロエタン	○	○**	○	○	○	○
110	1,1,1-トリクロロエタン	○		○	○		○
111	四塩化炭素	○	○		○	○	○
112	1,2-ジクロロプロパン	○	○	○	○		○
113	トリクロロエチレン	○	○*,**	○	○	○	○
114	シス-1,3-ジクロロプロペン	○			○		○
115	トランス-1,3-ジクロロプロペン	○			○		○
116	1,1,2-トリクロロエタン	○	○		○		○
117	1,2-ジブromoエタン		○		○		○
118	テトラクロロエチレン	○	○*,**	○	○	○	○
119	クロロベンゼン	○	○	○	○		○
120	1,1,2,2-テトラクロロエタン		○		○		○
121	m-ジクロロベンゼン				○		○
122	p-ジクロロベンゼン	○	○		○		○
123	o-ジクロロベンゼン	○	○	○	○		○
124	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン				○		○
125	1,2,4-トリクロロベンゼン	○	○		○		○
126	1-ブromoプロパン	○	○		○		○
127	ホルムアルデヒド	○	○**	○	○	○	○
128	アセトアルデヒド	○	○**	○	○	○	○
129	アクロレイン	○	○		○		○
130	プロピオンアルデヒド				○		○
131	クロトンアルデヒド	○	○		○		○
132	ブチルアルデヒド				○		○
133	ベンズアルデヒド				○		○
134	イソバレルアルデヒド				○		○
135	バレルアルデヒド				○		○
136	o-トルアルデヒド				○		○
137	m,p-トルアルデヒド				○		○
138	ヘキサアルデヒド				○		○
139	2,5-ジメチルベンズアルデヒド				○		○
140	酸化エチレン	○	○**	○	○	○	○
141	酸化プロピレン	○	○	○	○		○

* 大気環境基準項目 ** 有害大気汚染物質における優先取組物質

本研究の構成とその概説を下記に記した。

第1章 緒論

本研究の背景として、日本国内の大気環境の状況、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、本研究対象物質及びその選定根拠を整理し、本研究の目的と構成を整理した。

第2章 大気環境モニタリングの測定間隔や採取期間による大気 VOCs 濃度の年平均値の推定精度

現在、地方公共団体の多くは、月1回、24時間連続により大気試料を採取・分析後、年平均値として大気環境濃度を算出し、大気環境基準や有害大気汚染物質の指針値等と比較することにより、有害大気汚染物質のリスク評価を行っている。化学物質には、産業活動等の影響を受けて、大気環境濃度が変動するものがあるため、大気環境モニタリングを行う曜日によって得られる年平均値が変動する。そこで、本研究では、1時間値を毎年連続で収集してきた VOC 連続観測データを用いて解析し、年間の全データを用いた真の年平均値を基準に大気環境モニタリングの測定間隔や採取期間を変化させて算出された年平均値の変動を解析し、その推定精度を明らかにすることで、1週間連続採取法による大気環境モニタリングの有効性を示した。

第3章 1週間連続採取による大気環境モニタリングの採取期間中における VOC の保存安定性の検証

前章により、大気中の VOCs は、産業活動等の影響を受けて濃度変動があるため、月1回、24時間採取によるモニタリングよりも、すべての曜日を網羅できる1週間の連続採取を行うことで、年平均値の推定精度が向上する可能性が示唆された。

本章では、現行の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じた①容器採取法（キャニスター）-GC/FID/MS 分析、②固相捕集（(2-pyridyl) ethylene (BPE) - 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)）-LC/DAD/MS 分析、③固相捕集（Hydrogen bromide (HBr) /Carbon）-GC/MS の3種類による VOC の採取・分析方法について、1週間連続採取法を実際に用いたモニタリング調査を行った。1週間連続採取法による大気環境濃度（ $A_{1\text{week}}$ ）と、同時並行で採取した24時間採取法の7日間の大気環境濃度の平均値（ $\bar{A}_{24\text{h}}$ ）との比較（ $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ ）により、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにし、保存安定性が高く1週間連続採取法が適用可能な物質を示した。

第4章 PRTR データを活用した大気中 VOC 濃度の推計値の精度検証

PRTR データとシミュレーションモデルにより大気環境濃度の推計を行う際に、モデル計算

に用いる排出量等のデータの信頼性によって、過小・過大評価に繋がる懸念があるため、モデル推計値の精度検証を行う必要がある。

本章では、PRTR 排出量データと AIST-ADMER Ver.3.5（産総研－曝露・リスク評価大気拡散モデル Ver.3.5）により大気濃度の年平均値を推計した。このモデル推計値と実測値を比較することで精度検証を行い、実測値と乖離する物質について原因を推察して、その補正方法を示した。

第5章 総括

本研究で得られた新たな知見を総括し、自治体等による化学物質の環境改善状況把握等のリスク管理を促すため、化学物質の大気濃度の年平均値を、より正確かつ効率よく実施するための手法を提案するとともに、今後の化学物質のリスク管理について課題を提示した。

1.4 第1章参考文献

- 1) 経済産業省：平成14年度PRTRデータの概要，
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h14kohyo/gaiyou.html,
(accessed on June 19, 2022)
- 2) 環境省：中央環境審議会「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律に基づく第一種指定化学物質及び第二種指定化学物質の指定の見直しについて」(答申)について(令和2年8月31日), <https://www.env.go.jp/press/108373.html>,
(accessed on June 19, 2022)
- 3) 経済産業省：化学物質管理WEBセミナー2021，
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/information/seminar2021/download/2021.pdf, (accessed on June 19, 2022)
- 4) 尾沼広基，宮本拓郎，馬奈木俊介：日本の有害大気汚染物質自主管理計画におけるジクロロメタン排出量削減効果の実証分析，土木学会論文集 G（環境），68，II_189-II_196（2012）
- 5) 小俣幸子，小谷健輔：VOC に対する自主的取り組みと法規制の効果に関する実証研究，社会技術研究論文集，12，95-101（2015）
- 6) Matsumoto, N., Elder, M. and Ogihara, A.: Japan's policy to reduce emissions of volatile organic compounds: factors that facilitate industry participation in voluntary actions. *Journal of Cleaner Production*, 108, 931-943（2015）
- 7) 経済産業省：令和2年度PRTRデータ（化学物質の排出量・移動量の集計結果）の概要，
<https://www.meti.go.jp/press/2021/03/20220304002/20220304002-a.pdf>, (accessed on June 19, 2022)
- 8) 環境省：「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第2次答申） | 中央環境審議

- 会 平成 8 年 10 月 別添 5「有害大気汚染物質のモニタリングのあり方について（モニタリング専門委員会報告）, <https://www.env.go.jp/air/kijun/toshin/02-5.pdf>, (accessed on June 19, 2022)
- 9) 環境省:有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル、排出ガス中の POPs の測定方法マニュアル、排出ガス中の PAHs の測定方法マニュアル（平成 31 年 3 月改訂）, <https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>, (accessed on June 19, 2022)
 - 10) 環境省: 大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準（令和 4 年 3 月 31 日改正）, <https://www.env.go.jp/content/000040021.pdf>, (accessed on June 19, 2022)
 - 11) 神成陽容, 山本宗一:東京における休日の大気環境の特性, 大気環境学会誌, 33, 384-390 (1998)
 - 12) 吉門洋,水野建樹:一定周期の間欠的測定から算定される年平均濃度の特性（NO₂ に関して） 大気環境学会誌, 35, 368-376 (2000)
 - 13) 吉門洋, 米澤義堯, 篠崎裕哉:間欠的調査による NO₂ 年平均濃度の推定,大気環境学会誌, 38, 172-178 (2003)
 - 14) 西原幸一, 日野康良, 藤田淳二:測定回数の少ない年間平均値の信頼幅の推定,香川県環境保健研究センター所報, 創刊号, 68-70 (2002)
 - 15) Karl, C. and Matthew, A. :Assessing the accuracy of long-term air pollution estimates produced with temporally adjusted short-term observations from unstructured sampling.Journal of Environmental Management, 240, 249-258 (2019)
 - 16) 姫野修司, 浦野紘平:長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上,大気環境学会誌, 38, 67-77 (2003)
 - 17) 環境省: 令和 2 年度大気汚染状況について, <https://www.env.go.jp/press/110805.html>, (accessed on June 19, 2022)
 - 18) 環境省:揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制制度の概要, <https://www.env.go.jp/content/900404364.pdf>, (accessed on June 19, 2022)
 - 19) 環境省: 大気汚染防止法の一部を改正する法律の施行について（公布日:平成 17 年 06 月 17 日,環管大 050617001 号）, <https://www.env.go.jp/hourei/04/000097.html>, (accessed on June 19, 2022)

第2章 大気環境モニタリングの採取期間や頻度による大気中 VOCs 濃度の年平均値の推定精度

2.1 はじめに

有害大気汚染物質による健康リスクを過少に見積もることなく、かつ、過大な環境対策を求めないためには、生涯平均曝露をできるだけ正確に評価する必要がある。

1996年の中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告によると¹⁾、生涯平均曝露を把握するための有害大気汚染物質のモニタリングは、長期間の平均的な濃度を把握することが主眼となること及びモニタリング結果を的確に対策へ反映させる必要があることを考慮し、1年間の平均濃度とすることが適当であると報告している。また、同報告において、年平均値の推定精度については、1996年以前から常時監視が行われてきた大気汚染物質の濃度の週内変動は、事業活動等の状況から土曜日及び日曜日に濃度が低下する傾向にあるため、実務上は測定困難な土曜日及び日曜日を除外すると、年平均推定濃度は3～10%程度増加するという計算例があるものの、様々な変動要因を考慮して、原則として月1回、各1日の頻度で測定することは適当であることを報告している。また、これらの測定により得られる年平均濃度の推定精度は、濃度レベルの低い地域を除けば、概ね±10～25%程度に収まると考えられることも報告している。

自動測定機による連続測定が行われている窒素酸化物(NO_x)や非メタン炭化水素(NMHC)等の大気汚染物質濃度は、気象条件による季節変動の他、社会・経済活動状況等による日内変動等、様々な時間スケールの変動があることが報告されている²⁾。神成らは、週内変動に着目し、休日(日曜祝祭日)は、平日に比べ、一般環境大気測定局のNO_x濃度は33%、NMHC濃度は21%減少することを報告した³⁾。このように、大気汚染物質は採取する季節や日による濃度変動があることから、有害大気汚染物質においても、正確な環境濃度を把握するためには、できるだけ多くの観測データを用いて年平均値を把握することが望ましい。しかし、有害大気汚染物質は種類が多岐にわたるとともに、大気中での濃度が微量であるため、より高度で複雑な測定機器と測定作業が必要である⁴⁾。そのため、有害大気汚染物質モニタリングは、多くの地方公共団体が、月1回、24時間採取の間欠的測定により行われており、年間12日程度のモニタリングデータから年平均値を算出している⁵⁾。

このような間欠的測定による年平均値の精度について、大気の常時監視により、1時間値を通年で収集しているNO_xや一酸化炭素(CO)のデータの解析から、測定回数を増やし、測定間隔を短くすることで年平均値の精度が高まることが報告されている⁶⁻⁹⁾。また、姫野らは、非メタン炭化水素(NMHC)及び浮遊粒子状物質(SPM)の常時監視データから、24時間採取よりも、1週間採取による測定のほうが、推定誤差が小さくなることを示した¹⁰⁾が、有害大気汚染物質であるベンゼンやトリクロロエチレン等のVOCsの通年観測データを用いた解析事例は報告されていない。VOCsの実測データを用いた測定間隔と年平均値の精度に関連するものと

して、月 1 回の 24 時間採取と年 4 回の 1 週間採取の間欠的測定データによる年平均値を比較した事例があるが¹¹⁾、年間の大気中 VOCs を絶え間なく測定して得られた年平均値である「真の年平均値」との誤差の検証にまでは至っていない。

本研究では、大気中のベンゼンやトリクロロエチレン等 VOCs16 物質について、東京都が都内 6 地点において 3 年間にわたり 1 時間値を通年連続で収集してきた連続観測データを解析し、大気環境モニタリングの測定間隔の違いにより得られる年平均値について、真の年平均値に対するばらつきの変動を解析し、大気 VOCs 濃度の年平均値の推定精度を明らかにした。

2.2 調査方法及び解析方法

2.2.1 解析に用いた VOC 連続測定データ

東京都環境局が測定した以下のデータを用いた^{12),13)}。

(1)測定物質

東京都環境局の観測データのある VOCs16 成分とした。東京都環境局では VOC 連続測定の対象物質を 1996 年の中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第二次答申）」における有害大気汚染物質の優先取組物質 22 物質のうち、VOC であり、試料採取時に反応捕集を必要としない①ベンゼン、②トリクロロエチレン、③テトラクロロエチレン、④ジクロロメタン、⑤塩化ビニルモノマー、⑥1,3-ブタジエン、⑦アクリロニトリル、⑧クロロホルム、⑨1,2-ジクロロエタンの 9 物質のほか、「東京都の有害大気汚染物質モニタリングのあり方について」の検討会報告において測定することが望ましいとされた⑩トルエン、⑪m,p-キシレン、⑫o-キシレン、⑬エチルベンゼン、⑭スチレン、⑮1,1-ジクロロエタン、⑯四塩化炭素を加えた計 16 物質としている。なお、⑩トルエンは、2010 年の中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第九次答申）」より、優先取組物質に設定されている。

(2)測定方法

VOC 連続観測は、株式会社島津製作所製の気体試料濃縮装置/TD-2 及びガスクロマトグラフ質量分析計/GC-MS QP2010Plus から構成した VOC モニタリングシステム/VMS-2 を用いた。

大気試料は、測定局に NOx 等の常時監視測定用に設置されている分配管から分岐し、気体試料濃縮装置により、毎時正時から 10 分間、流速 60 mL/分により計 600 mL を採取した試料を、電子クーラーにより -15°C に冷却した凝縮管（吸着剤 CarbotrapB+Carbosieve）に吸着させた。吸着した試料を、加熱・脱着し、GC-MS で分析した。GC カラムは、ジーエルサイエンス株式会社製 AQUATIC（長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 1.00 μm、25%Phenyl-75%Methylpolysiloxane）であり、GC の昇温条件は、40°C で 2 分間保持した後、20°C/分で 200°C まで昇温し、200°C で 14.5 分保持とした。

(3) 観測地点

観測地点は、図 2-1 に示した東京都の大気汚染常時監視測定局 6 地点である。各測定局の名称と属性を以下に示す。

- ①大田区東糀谷一般環境大気測定局（以下、「大田」とする。）は、区南部の東京湾沿岸部にあ
る準工業地域に位置し、周辺には工場が点在する。また、西方約 80 m に国道 131 号線が
あり、自動車交通量も多い地域に設置されている。
- ②板橋区本町一般環境大気測定局（以下、「板橋」とする。）は、区西部内陸部の準工業地域に
位置する。西方約 180 m には国道 17 号である中山道があり、その上を首都高速中央高速
道路が通るため、自動車交通量が多い地域に設置されている。
- ③江東区大島一般環境大気測定局（以下、「江東」とする。）は、区東部の東京湾沿岸部の準工
業地域に設置されている。西方約 100 m に都道 306 号線である明治通りがあり、南方約 70
m には新大橋通りがある。
- ④町田市能ヶ谷一般環境大気測定局（以下、「町田」とする。）は、多摩南部にあり、内陸部の
住居地域に設置されている。
- ⑤東大和市奈良橋一般環境大気測定局（以下、「東大和」とする。）は、多摩北部にあり、内陸
部の住居地域に設置されている。東方約 50 m に都道 5 号新宿青梅線が存在する。
- ⑥環八通り八幡山自動車排出ガス測定局（以下、「八幡山」とする。）は、東側に都道 311 号環
状八号線があり、道路沿道からの距離は 3.5 m である。区南部内陸部の住居地域に設置さ
れている。

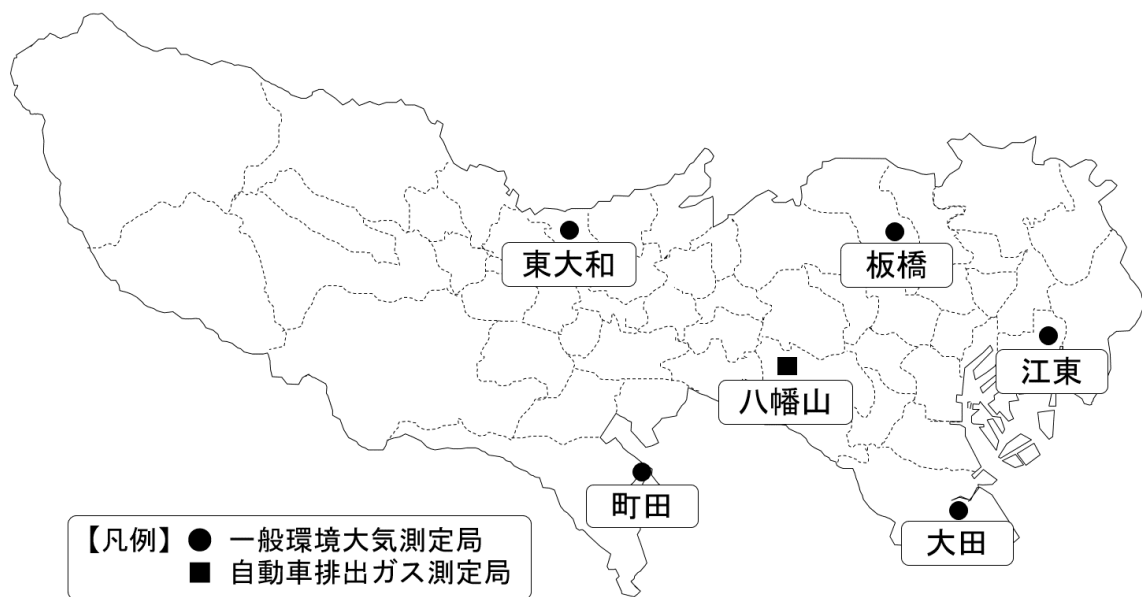


図 2-1 VOC 連続観測の観測地点

(4) 解析対象

メンテナンス日等を除いた、2013年度～2015年度の通年1時間データを解析対象とした。

2.2.2 解析方法

(1)24時間採取を想定した年平均値

有害大気汚染物質モニタリングで実施されている1回の試料採取時間を24時間に想定した場合(24時間採取)について、年間を通じた測定の高頻度や周期の違いによる年平均値の推定精度を解析した。

まず、図2-1のとおり、都内6地点において、2013～2015年度の3年間に、保守点検時を除いた毎日1時間ごとにVOCモニタリングシステムにより観測したデータについて、物質ごとかつ地点ごとの日平均濃度に換算した。これにより3年間で、①大田区東糞谷局1,073日、②板橋区本町局1,051日、③江東区大島局1,066日、④町田市能ヶ谷局910日、⑤東大和市奈良橋局989日、⑥環八通り八幡山局1,045日の日平均濃度データが得られた。

次に、吉門らの手法⁹⁾を参考に、地点及び年度別に、a日周期で間欠的にデータを抽出し、算術平均した値を年平均値 \bar{A}_i とし、得られたn個の年平均値 \bar{A}_i について標準偏差sを求めた。

ここでa日周期としては、各年度の4月1日から1日おきにモニタリングした場合に当たる2日周期を始め、モニタリングする曜日を固定した場合に当たる7日周期、現在の月1回の有害大気汚染物質モニタリングと概ね同等となる30日周期、季節ごとのモニタリングにあたる90日周期の想定を含めた、15パターン(a=2、3、5、7、8、10、14、15、28、30、42、60、70、90、180)とした。

図2-2に示すとおり、2日周期の場合は、4月1日から1日おきに抽出した場合と4月2日から1日おきに抽出した場合の2個の年平均値 \bar{A}_i 、3日周期の場合は、4月1日から2日おきに抽出した場合、4月2日から2日おきに抽出した場合、4月3日から2日おきに抽出した場合の3個の年平均値 \bar{A}_i のように、a日周期で間欠的にデータを抽出し、a個の年平均値 \bar{A}_i ($i=1, \dots, a$)を算出した。

ここで、4月1日から測定された各年度のすべての日平均濃度を算術平均した値を真の年平均値 \bar{A} とした。真の年平均値 \bar{A} と間欠的な周期で得られる年平均値 \bar{A}_i との差は、偏差 $=\bar{A}_i - \bar{A}$ であり、その度合いを示す標準偏差sは、 $s = \{(\sum(\bar{A}_i - \bar{A})^2)/n\}^{1/2}$ として計算した。標準偏差sを真の年平均値 \bar{A} で除した値を変動係数 $CV = s/\bar{A}$ とした。この解析には、Microsoft Excel 2016を用いた。

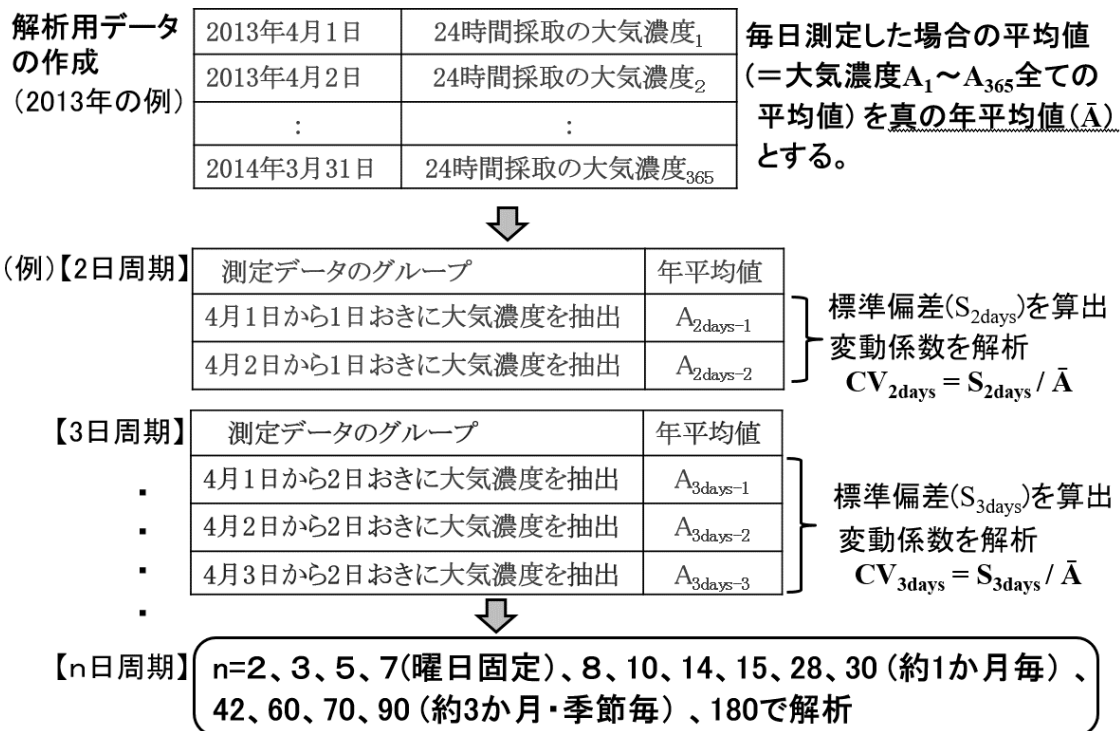


図 2-2 データ解析のフローチャート (24 時間採取の場合)

(2) 1 週間連続採取を想定した年平均値

1 回の試料採取時間を 7 日間連続にした場合 (1 週間連続採取) ついても、モニタリング頻度による年平均値 \bar{A}_i の精度を解析するため、2.1 の 1 時間ごと VOC 観測データを、週ごとの平均濃度に換算した。これにより 2013~2015 年度の 3 年間に、①大田区東糞谷局 156 週、②板橋区本町局 154 週、③江東区大島局 156 週、④町田市能ヶ谷局 153 週、⑤東大和市奈良橋局 145 週、⑥環八通り八幡山局 153 週の週平均濃度データが得られた。

次に、地点別かつ年度別に、b 週周期で間欠的にデータを抽出し、算術平均した値を年平均値 \bar{A}_i とし、得られた b 個の年平均値 \bar{A}_i について標準偏差 s を求めた。

b 週周期は、各年度を 1 週間おきにモニタリングした場合に当たる 2 週周期を始め、月に 1 回モニタリングを行うことを想定した 4 週周期、季節ごと (3 か月ごと) のモニタリングにあたる 12 週周期の想定を含めた 5 パターン (b=2、4、8、12、24) とした。

図 2-3 に示すとおり、2 週周期の場合は、4 月 1 日から 1 週間おきに抽出した場合と、翌週の 4 月 8 日から 1 週間おきに抽出した場合の 2 個の年平均値 \bar{A}_i のように、b 週周期で間欠的にデータを抽出し、b 個の年平均値 \bar{A}_i ($i=1, \dots, b$) を算出した。

ここで、Microsoft Excel 2016 を用いて、4 月 1 日から毎週、観測した場合となる各年度のすべての日平均濃度を算術平均した値を真の年平均値 \bar{A} とし、標準偏差 s を真の年平均値 \bar{A} で除した値を変動係数 $CV = s/\bar{A}$ とした。

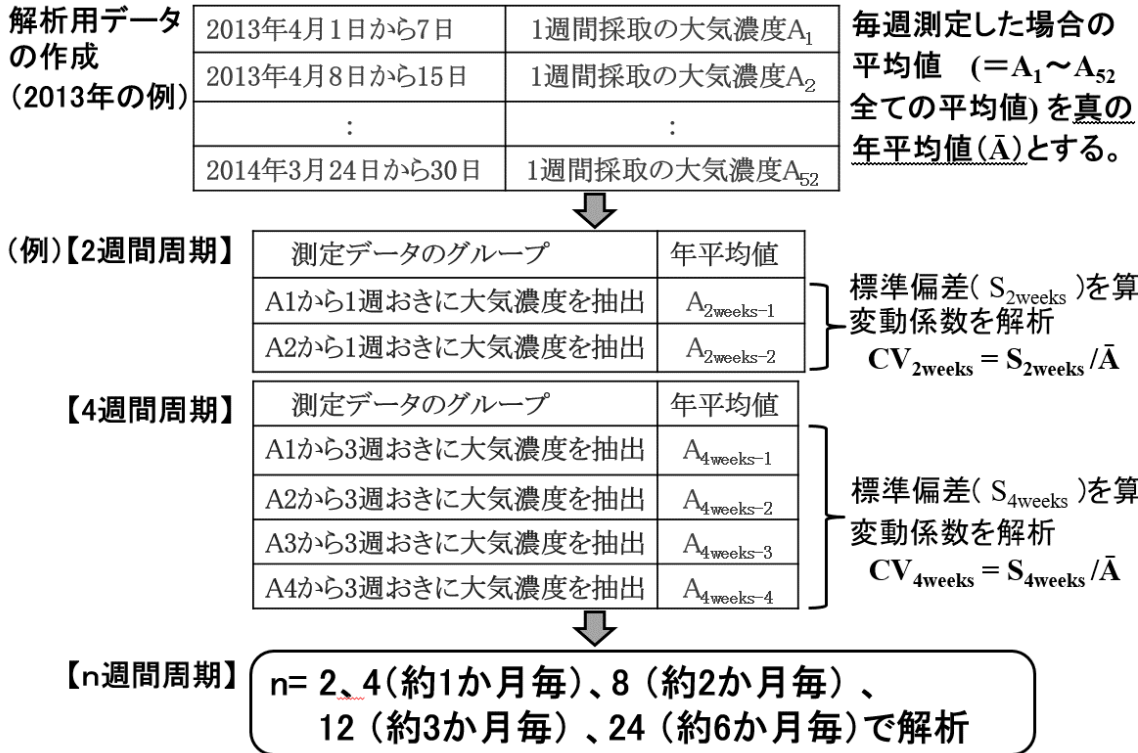


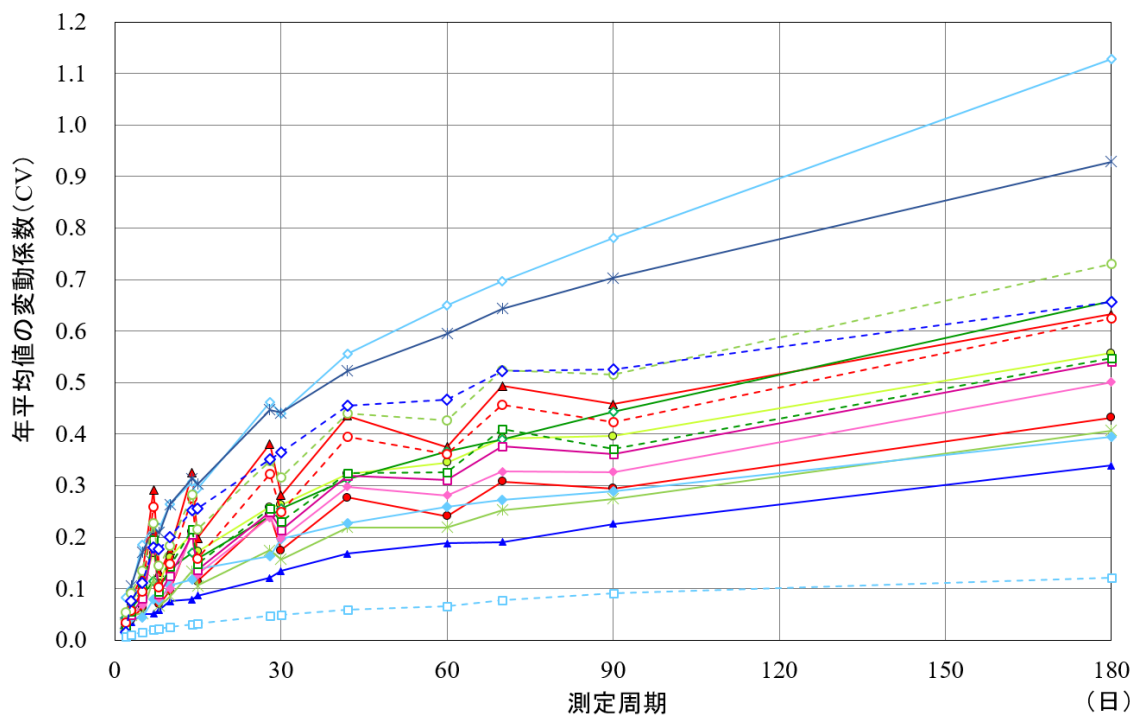
図 2-3 データ解析のフローチャート (1 週間連続採取の場合)

2.3 結果及び考察

2.3.1 30 日周期で測定した場合の年平均値の推定精度

図 2-4 に 24 時間採取による a 日周期で抽出したデータの a 個の年平均値 \bar{A}_i を a=2 から 180 まで変化させた場合の真の年平均値 \bar{A} に対する変動係数 CV を示した。

現在、多くの自治体で実施されている月 1 回、24 時間採取による有害大気汚染物質モニタリングにおける年平均値 \bar{A}_i の推定精度を求めるため、30 日周期 (a=30) の値に着目すると、年平均値 \bar{A}_i の変動係数 CV の大きい物質は、6 地点平均で、アクリロニトリル (0.44) や塩化ビニルモノマー (0.44)、変動係数 CV の小さい物質は、四塩化炭素 (0.05) やベンゼン (0.13) となった (図 2-4)。今回、解析対象とした 16 物質平均の CV は 0.25 であった。



【拡大図】

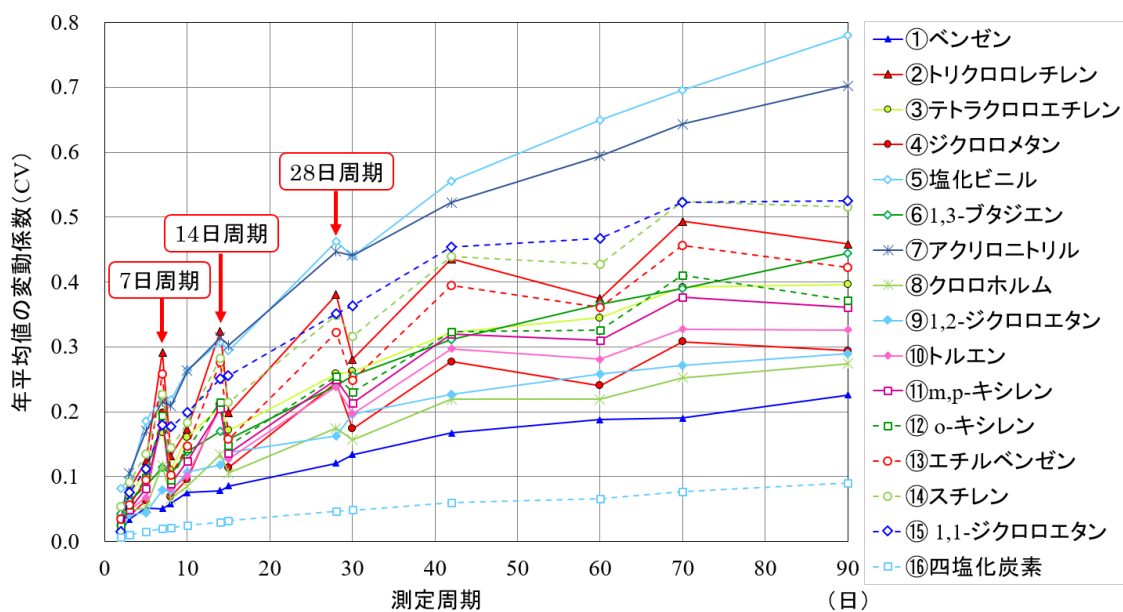


図 2-4 24 時間採取の測定間隔の違いによる年平均値の変動係数 (6 地点平均)

スチレンは、6 地点平均の CV は 0.32 であるが、地点間で CV の差が大きく、最大値は 0.57 (江東区大島)、最小値は 0.16 (町田市能ヶ谷) であった。測定された 1 時間値から算出した日平均値及び日平均と解析により得られた 30 日周期の年平均値における地点別の濃度階級別出現頻度分布を図 2-5 及び図 2-6 に示した。ここで、CV が最大となった江東区大島と他地点の CV との有意差を確認するため、Microsoft Excel 2016 を用いて、地点別に 30 日周期で得られる

年平均値 \bar{A}_i の分散を有意水準 5% で F 検定により検定した。その結果、江東区大島と他地点との間には有意差があることを確認した。

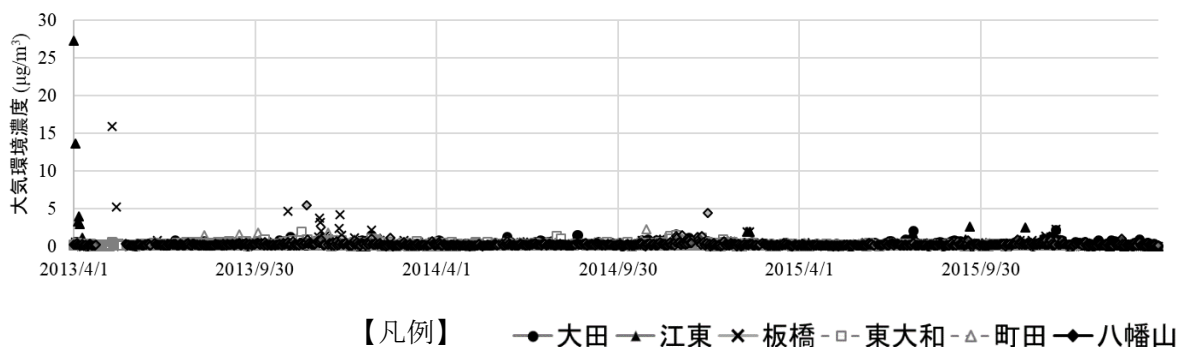


図 2-5 2013～2015 年度におけるスチレンの大気環境濃度の日平均値

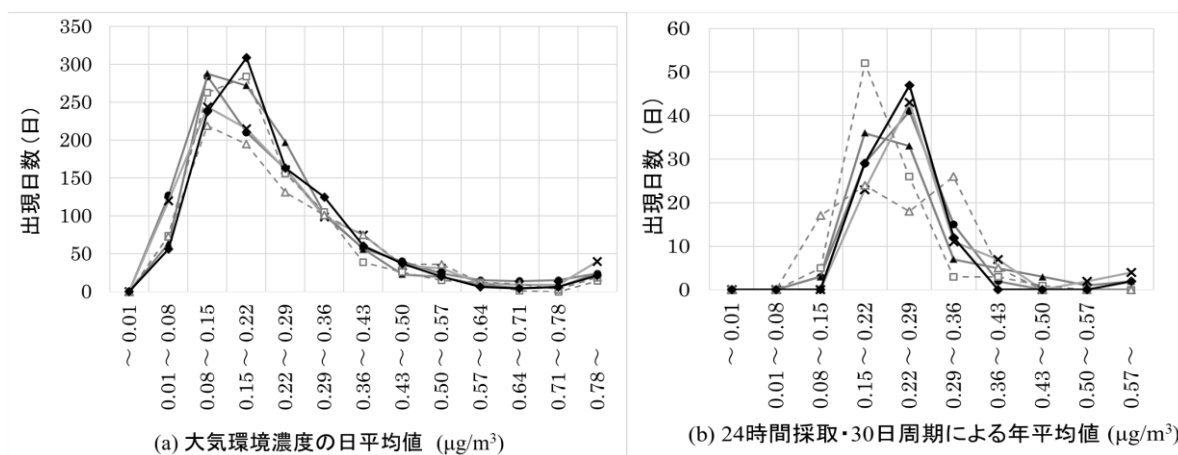


図 2-6 スチレンの大気環境濃度の階級別出現頻度分布

毎年、化学物質の環境への排出量等について、環境省及び経済産業省が集計した PRTR 集計データ¹⁴⁻¹⁹⁾や東京都が集計した適正管理化学物質使用量等の集計データ^{20,21)}によると、東京都内におけるスチレンの大気への主な排出源は、自動車や二輪車からの排出ガスやプラスチック製品製造業、輸送用機械器具製造業、電気機械器具製造業である。エクセル統計 (BellCurve for Excel (version 2.15)) により、スチレンとその他の物質との相関係数を求め、母相関係数の無相関検定を行うと、CV の高かった江東区大島を除く 5 地点では、自動車の排出ガスに含まれる¹⁴⁻¹⁹⁾ベンゼン、1,3-ブタジエン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンや輸送用機械や電気機械器具製造業から排出される¹⁴⁻¹⁹⁾ジクロロメタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンと有意水準 1% で有意な正の相関が見られた (表 2-1)。

一方、江東区大島では、これらの物質との相関は見られず、PRTR 等では未把握な発生原因の影響を受けて他地点よりも大きく大気濃度の変動し、CV が高くなったことが示唆された。

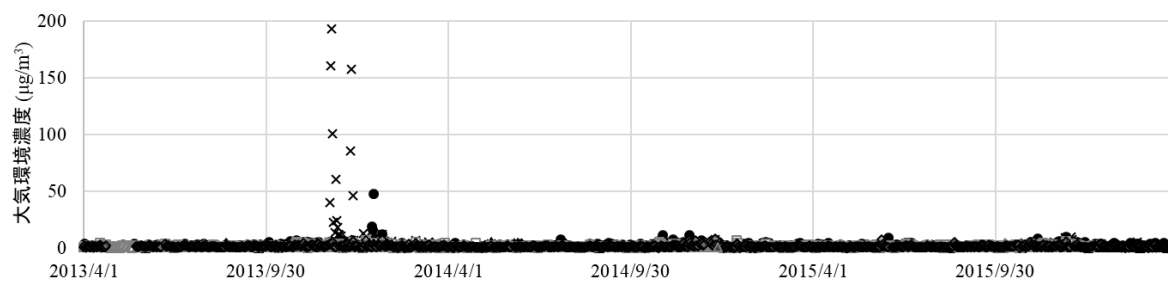
表 2-1 観測地点別における 2013 年度日平均濃度のスチレンと他の VOC 成分との相関係数

	江東 (n=356)	板橋 (n=335)	大田 (n=358)	東大和 (n=353)	町田 (n=358)	八幡山 (n=330)
① ベンゼン	0.06	0.25*	0.60*	0.49*	0.52*	0.36*
② トリクロロエチレン	0.11	0.04	0.26*	0.48*	0.38*	0.36*
③ テトラクロロエチレン	0.09	0.26*	0.62*	0.31*	0.41*	0.25*
④ ジクロロメタン	0.04	0.25*	0.67*	0.50*	0.63*	0.46*
⑤ 塩化ビニル	-0.01	0.11	0.43*	0.21*	0.07	0.15*
⑥ 1,3-ブタジエン	0.04	0.17*	0.59*	0.57*	0.63*	0.29*
⑦ アクリロニトリル	0.00	0.06	0.57*	0.17*	0.28*	0.18*
⑧ クロロホルム	0.03	0.24*	0.30*	0.46*	0.35*	0.31*
⑨ 1,2-ジクロロエタン	0.01	0.05	0.14*	0.13	0.14*	0.05
⑩ トルエン	0.10	0.24*	0.73*	0.63*	0.72*	0.56*
⑪ m,p-キシレン	0.09	0.37*	0.54*	0.65*	0.83*	0.55*
⑫ o-キシレン	0.09	0.37*	0.62*	0.65*	0.77*	0.53*
⑬ エチルベンゼン	0.08	0.37*	0.51*	0.61*	0.75*	0.56*
⑭ 1,1-ジクロロエタン	0.06	0.05	0.10	0.10	0.04	0.07
⑮ 四塩化炭素	-0.03	0.12	0.14*	0.15*	-0.05	0.00

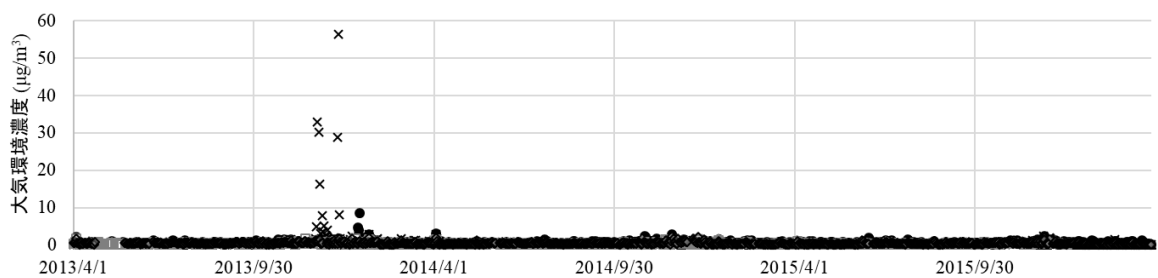
*母相関係数の無相関検定における有意差水準 1%未満

また、キシレンやエチルベンゼンも、地点による CV の差が大きく、地点別の最大は板橋区本町 (CV 値、o-キシレン : 0.54、m,p-キシレン : 0.46、エチルベンゼン : 0.52) であった。測定された 1 時間値から算出した日平均値 (図 2-7) 及び日平均と解析により得られた 30 日周期の年平均値における地点別の濃度階級別出現頻度分布 (図 2-8) のとおり、板橋区本町では、2013 年 12 月に 3 週間程度、断続的にエチルベンゼンやキシレンの日平均値が $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度の日が続いていた。これは、この時期に特異的に排出されたものの影響か、あるいは風向等の影響により、近隣の発生源の影響が大きく現れたものと思われ、CV が大きくなった一因と考えられる。板橋区本町の CV についても、統計学的な有意差を確認するため、Microsoft Excel 2016 を用いて、地点別に 30 日周期で得られる年平均値 \bar{A}_i の分散を F 検定により検証し、有意水準 5% で他地点との有意差があることを確認した。

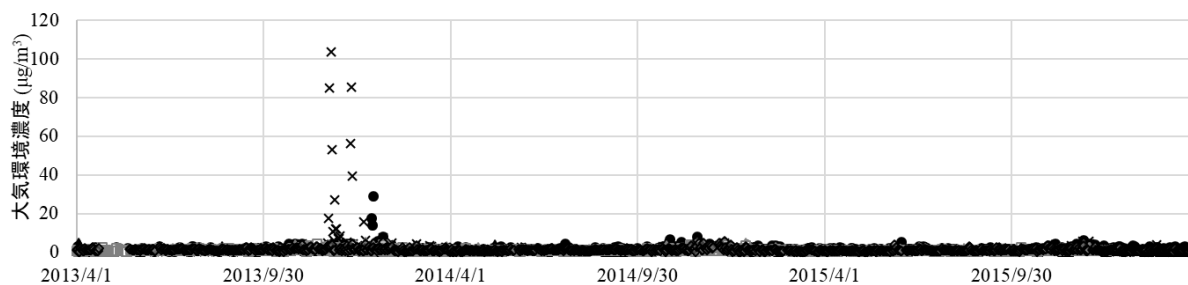
(1) エチルベンゼン



(2) o-キシレン



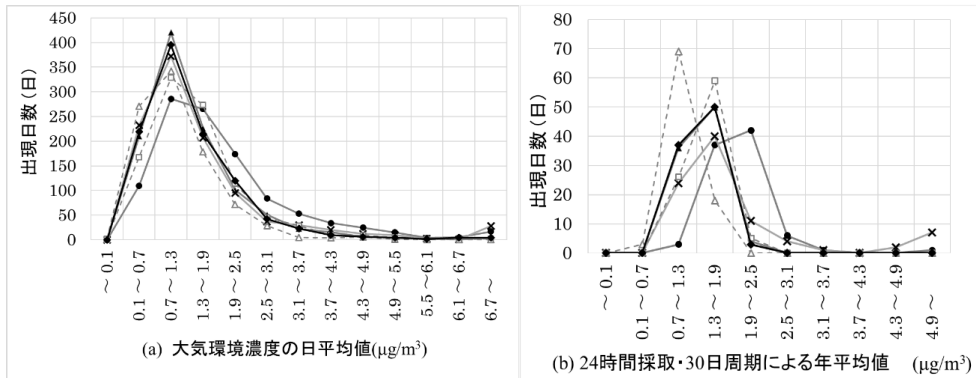
(3) m,p-キシレン



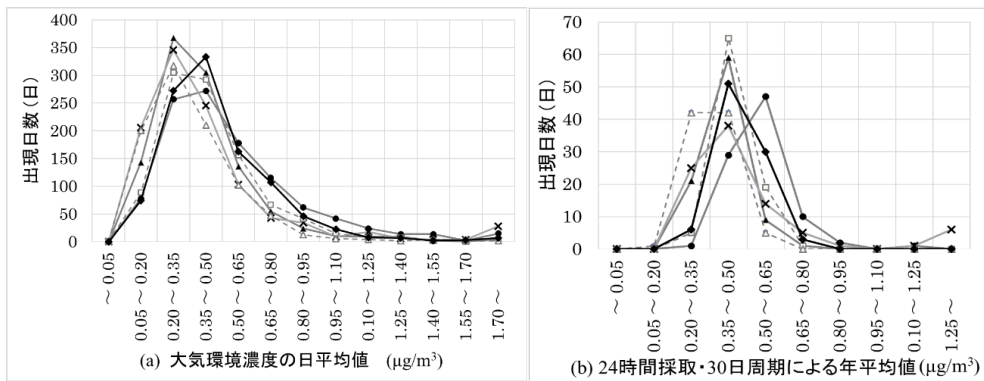
【凡例】●大田 ▲江東 ×板橋 △東大和 □町田 ◇八幡山

図 2-7 2013～2015 年度における大気環境濃度の日平均値

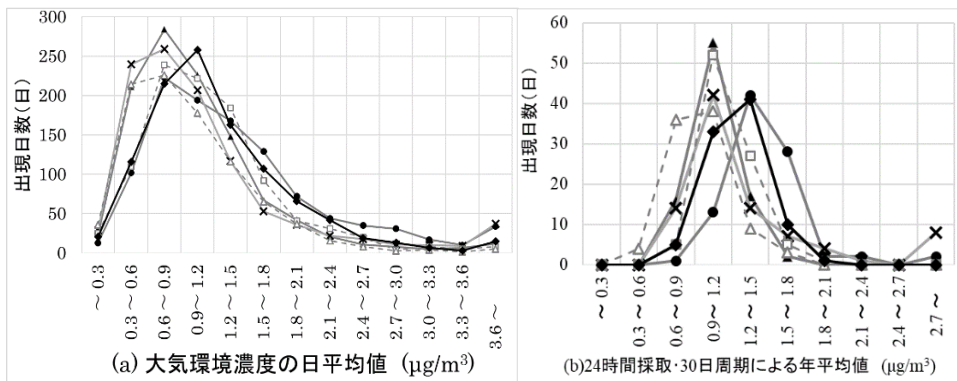
(1) エチルベンゼン



(2) o-キシレン



(3) m,p-キシレン



【凡例】 ●-大田 ▲-江東 ×-板橋 □-東大和 △-町田 ◆-八幡山

図 2-8 大気環境濃度の階級別出現頻度分布

(a) 2013-2015 年の 3 年間に於ける日平均値、(b) 24 時間採取・30 日周期による年平均値

以上のように現行の有害大気汚染物質モニタリングで採用されている 30 日周期の測定頻度においても、真の年平均値 \bar{A} に対して 50%前後の誤差を有する対象物質、測定地点があり、正確な年平均暴露濃度の算出のためには近隣の発生源や排出状況を考慮した測定計画が必要であることが示された。

2.3.2 測定間隔の違いによる年平均値の推定精度

2.3.1 で示した 30 日周期 ($a=30$) における年平均値 \bar{A}_i の推定精度を基準に、図 2-4 に示した測定間隔を変化させた場合の年平均値 \bar{A}_i の変動係数 CV を比較した。

月 2 回のモニタリングに相当する 15 日周期 ($a=15$) にした場合、16 物質平均の変動係数 CV は 0.17 であった。上述で 30 日周期の変動係数 CV_{30days} が大きかった塩化ビニルモノマーは、6 地点平均で CV_{30days} が 0.44 であったが、15 日周期の変動係数 CV_{15days} は 0.29 へ減少した。統計学的な有意差を確認するため、Microsoft Excel 2016 を用いて F 検定により検証し、有意水準 5% で CV_{30days} と CV_{15days} に有意差があることを確認した。同様に、アクリロニトリルも、30 日周期の変動係数 CV_{30days} は 0.44 であったが、15 日周期により変動係数 CV_{15days} が 0.30 へ減少し、推定精度の向上が見られた (F 検定、 $p<0.05$)。

一方、60 日周期 ($a=60$) にした場合、16 物質平均の変動係数 CV_{60days} は 0.34 であった。16 物質すべてについて、30 日周期に比べ、変動係数 CV_{60days} が有意に増加しており (F 検定、 $p<0.05$)、推定精度の悪化が見られた。特に、変動係数 CV が増加した物質は、塩化ビニルモノマー (+0.21) とアクリロニトリル (+0.15) であった。先に示したように塩化ビニルモノマーやアクリロニトリルは 15 日周期にすると有意に CV が小さくなることから、測定周期によって年平均値推定精度が大きく影響される物質といえる。

一方、四塩化炭素は 30 日周期 ($CV_{30days}=0.05$) から 60 日周期 ($CV_{60days}=0.07$)、180 日周期 ($CV_{180days}=0.12$) と測定周期を長くしても大きく CV が増加することはなかった。四塩化炭素はオゾン層破壊の原因物質であることから、1996 年に原則として製造が禁止され、現在では人為活動による排出の影響が少ない。また、大気中の寿命が長いことが知られており、このために大気中の濃度も安定している²²⁾。このように、四塩化炭素のような大気中濃度の安定した物質については現状の月 1 回のモニタリングよりも測定頻度が少なくても年平均濃度の推計精度が維持できることが本解析から明らかになった。

これらのことから、物質によって測定周期の長短による CV の変化率は異なっており、多成分の一斉分析により年平均曝露濃度を推定することを想定する場合には、モニタリング計画立案の際に物質による変動幅の違いを考慮した測定頻度の設定が必要となることが示された。

2.3.3 測定する曜日による年平均値の推定精度

図 2-4 に示したように、トリクロロエチレンやエチルベンゼン、ジクロロメタン等は、モニタリングの曜日が固定されることになる 7 の倍数の測定周期で、6 地点平均の変動係数 CV が突出して高くなる傾向が見られた。

同じ月 1 回程度のモニタリングに相当するが、モニタリングの曜日が固定されない 30 日周期の変動係数 CV_{30days} と曜日が固定される 28 日周期の変動係数 CV_{28days} を比較した。トリクロロエチレンでは、 CV_{30days} は 0.28 であったが、 CV_{28days} は 0.38 へ増加し、エチルベンゼンも、 CV_{30days} の 0.25 から CV_{28days} の 0.32 へ増加した。また、ジクロロメタンも CV_{30days} の 0.17 から

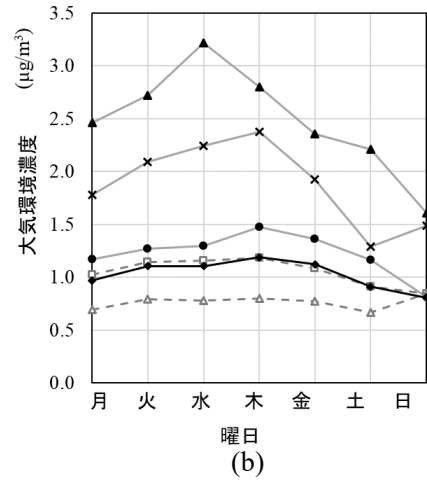
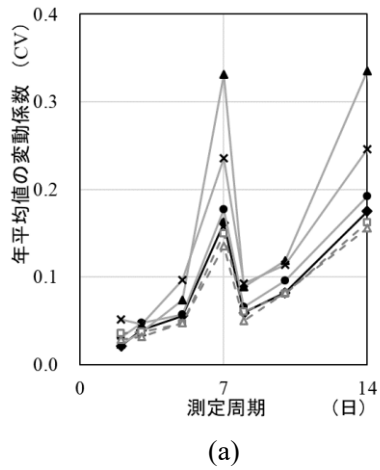
$CV_{28\text{days}}$ の 0.24 へ増加した。解析対象 16 物質のうち、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、**m,p**-キシレンの変動係数 $CV_{30\text{days}}$ と $CV_{28\text{days}}$ では、F 検定により有意水準 5% で有意差があることを確認され、これら 5 物質では、30 日周期の変動係数 $CV_{30\text{days}}$ よりも 28 日周期の変動係数 $CV_{30\text{days}}$ が有意に大きくなることが分かった。特に、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタンは、28 日周期でモニタリングをしても、2 ヶ月に 1 回程度のモニタリングに相当する 60 日周期でモニタリングをしても推定精度に差がないほど (F 検定、 $p>0.05$)、 $CV_{28\text{days}}$ は大きかった。これは、モニタリングの曜日が固定されることによる濃度変動が大きい物質であることを示しており、月 1 回のモニタリングであっても、毎月同じ曜日にするなど、測定曜日に偏りがある場合は、曜日が固定されない 30 日周期よりも年平均値 \bar{A}_i の推計精度が大幅に下がることが確かめられた。

また、曜日による影響をより定量的に議論するため、測定地点別に曜日が固定される 7 日周期の変動係数 $CV_{7\text{days}}$ を、7 日周期と比べ測定間隔が 1 日しか変わらないが曜日が固定されない 8 日周期での変動係数 $CV_{8\text{days}}$ で除した比を指標として比較した。その結果、両者の比は、ジクロロメタンが 2.5~3.7 倍、エチルベンゼンが 1.8~3.3 倍、トルエンが 1.8~3.0 倍、トリクロロエチレンが 1.6~3.1 倍、**m,p**-キシレンが 1.7~2.6 倍であり、これらの物質は曜日による影響を特に大きく受けている物質であることが確認された。

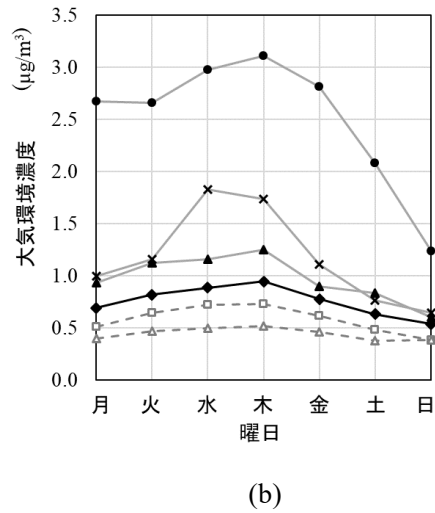
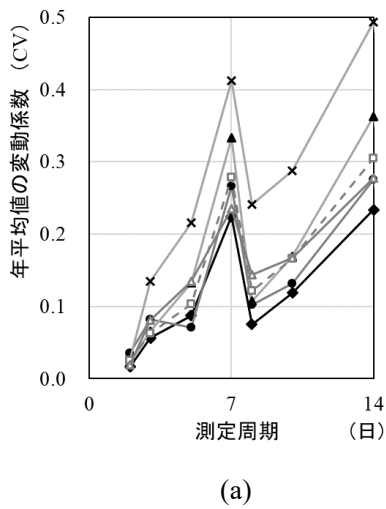
図 2-9 にジクロロメタン、トリクロロエチレン、エチルベンゼンを例に、測定地点毎の測定周期 $a=2$ 日から $a=14$ 日までの真の年平均値 \bar{A} に対する変動係数 CV と曜日別の平均濃度を示した。図 2-6 のとおり、曜日による大気環境濃度の変化は、地点によって大きく異なるが、水曜日や木曜日などの週の半ばに濃度が高い傾向が見られた。7 日周期の変動係数 CV は、ジクロロメタンでは江東区大島で大きく、トリクロロエチレンやエチルベンゼンでは、板橋区本町で大きかった。

一方、ベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエンの計 7 物質は、8 日周期から 7 日周期へ測定する曜日を固定することによる変動係数 CV の増加について、有意な差が認められなかった (F 検定、 $p>0.05$)。

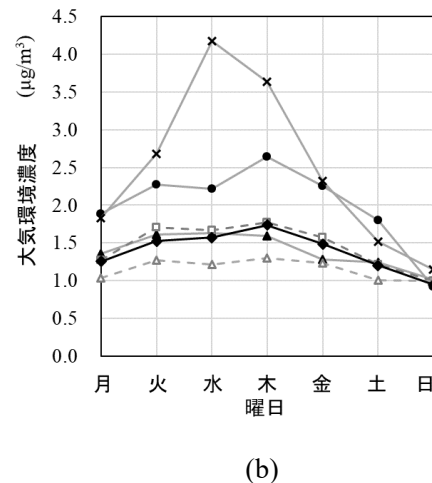
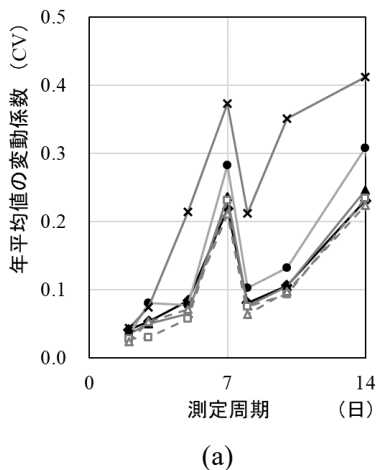
(1) ジクロロメタン



(2) トリクロロエチレン



(3) エチルベンゼン



【凡例】 ●-大田 ▲-江東 ×-板橋 □-東大和 △-町田 ◆-八幡山

図 2-9 観測地点別における (a) 測定周期 (2-14 日周期) による年平均値の変動係数及び (b) 曜日別の大気環境濃度 (2013-2015 年度平均値)

曜日変動の大きい5物質と小さい5物質について、PRTR集計データ¹⁴⁻¹⁹⁾の東京都での大気排出量を図2-10に示した。曜日変動の大きいジクロロメタン等の5物質は一定程度の排出量があり、かつ、事業所等からの排出割合が高い傾向にある。一方、ベンゼン等の曜日変動の小さい5物質は非常に排出量が少ないか、あるいは家庭、移動体からの排出が全排出量に占める割合が大きい物質となっている。事業所等の産業活動による排出割合の多い物質は、測定地点によっては平日の操業による排出が測定値に大きく影響することが想定される。これらの物質の測定では、モニタリングの曜日が年平均濃度の推計精度に大きく影響を与えるため、特定の曜日に偏らないモニタリングの実施が重要であることが明らかになった。

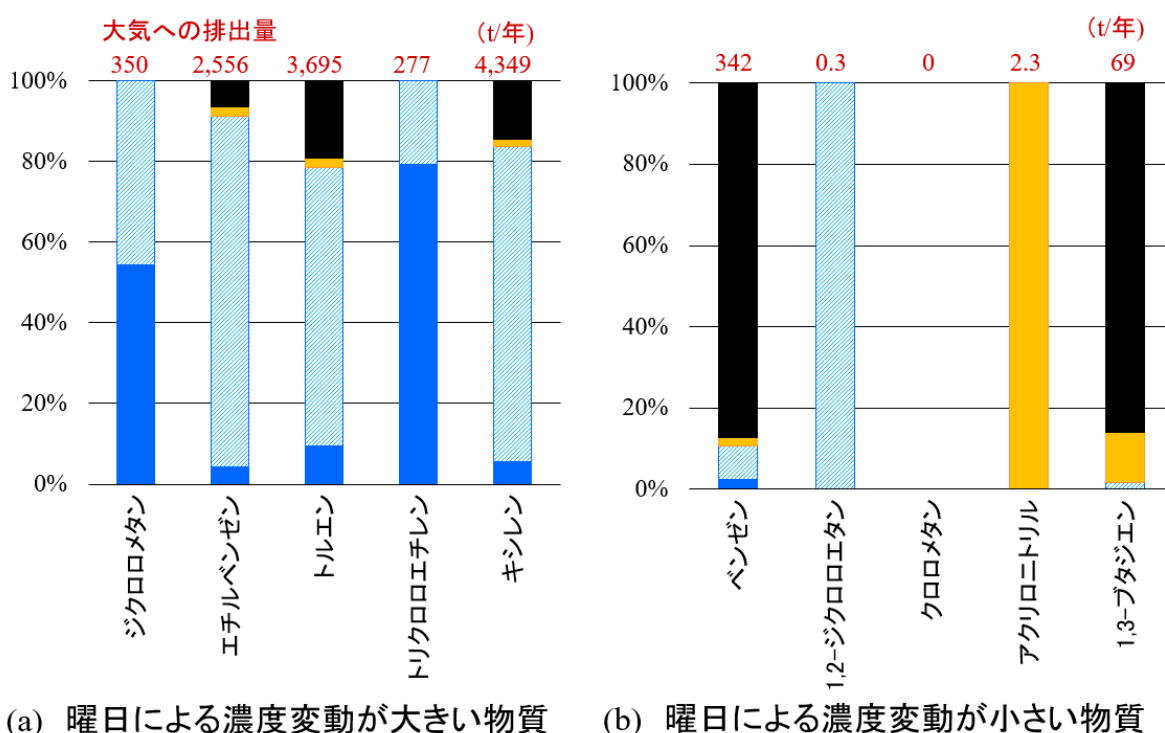


図 2-10 PRTR データによる発生源別排出割合（東京都における 2013-2015 年度平均値）

2.3.4 1週間連続採取における年平均値の推定精度

前述のとおり、24時間採取では、モニタリングの曜日による濃度変動が大きい物質が存在することが示された。そこで、曜日による濃度変動を解消するため、すべての曜日を同日数ずつ網羅する1週間連続採取をした場合について、 b 週周期で抽出したデータの **b** 個の年平均値 \bar{A}_i を **$b=2$** から **24** まで変化させた場合の真の年平均値 \bar{A} に対する変動係数 CV を図2-11に示した。24時間採取の場合と同様、変動係数の大きい物質はアクリロニトリルや塩化ビニルモノマ

一であり、変動係数 CV の小さい物質は、四塩化炭素やベンゼンとなった。

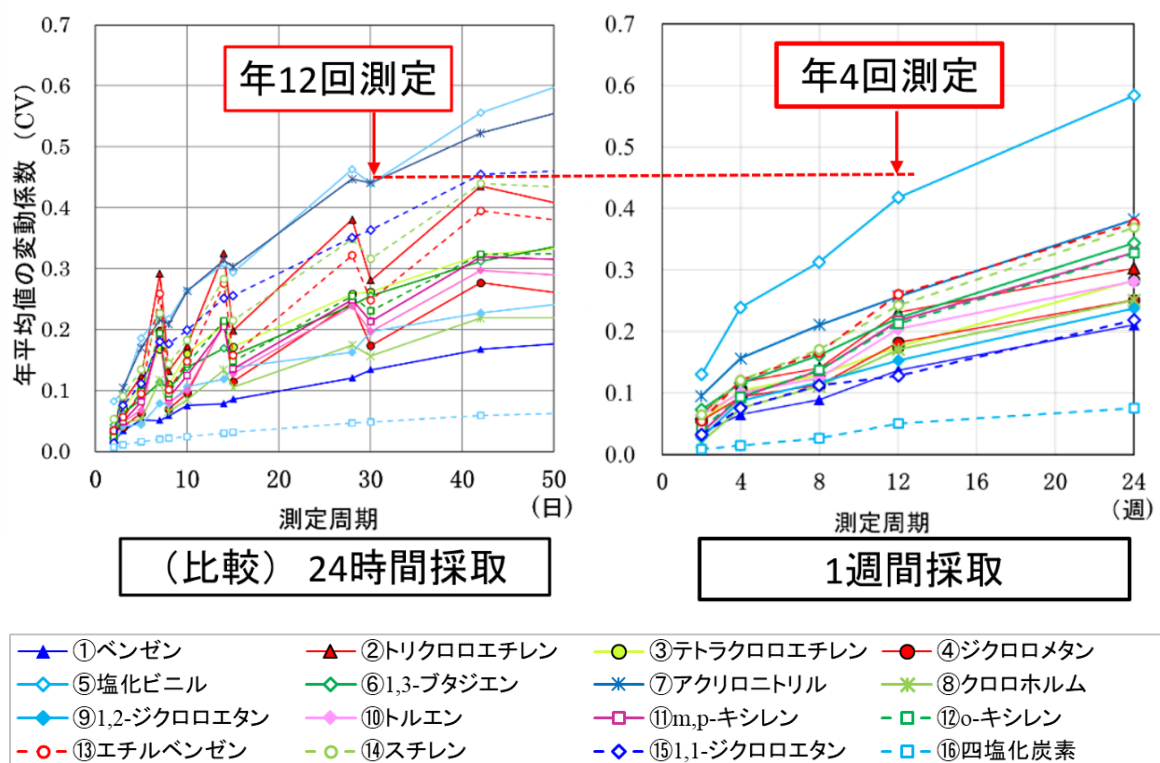


図 2-11 1 週間採取の測定間隔による年平均値の変動係数 (6 地点平均)

月 1 回のモニタリングに相当する 1 週間採取の 4 週間周期 ($b=4$) における変動係数 CV_{4weeks} と 24 時間採取の 30 日周期 ($a=30$) の変動係数 CV_{30days} を比較すると、16 物質すべてについて、F 検定により有意水準 5% で有意差があることを確認した。6 地点平均の変動係数 CV_{4weeks} は 0.10 であり、変動係数 CV_{30days} よりも、16 物質すべてで減少し、1 週間採取により推計精度の向上が見られた (表 2-2)。特に、アクリロニトリルや 1,1-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマーで減少した。それぞれの 1 年間あたりの測定日数は、測定周期 $b=4$ 週では 1 週間採取で 7 日 \times 年 12 回 = 84 日、測定周期 $a=28$ 及び $a=30$ では 24 時間採取で 1 日 \times 年 12 回 = 12 日となる。このため、 $b=4$ では $a=28$ 及び $a=30$ に比べて年間観測日数が概ね 7 倍異なることから、測定日数が多い $b=4$ の変動係数 CV の方が小さくなることは当然の結果といえる。しかし、 $b=4$ の 1 週間採取も $a=28$ や $a=30$ の 24 時間採取も、どちらも月 1 回の調査であり、サンプリングや分析にかかる準備や労力がほぼ同じものである。したがって、適切なサンプリング計画を立てることにより、1 週間採取は作業効率が良く、真の年平均値 \bar{A} に対して精度の高い年平均値 \bar{A}_i を得ることが可能な優れた試料採取方法になると考えられる。

表 2-2 24 時間採取と 1 週間採取による年平均値の変動係数の比較

サンプリング方法	24時間採取				1週間採取	
	a=5	a=7	a=28	a=30	b=4	b=12
①ベンゼン	0.05	0.05	0.12	0.13	0.07	0.14
②トリクロロエチレン	0.12	0.29	0.38	0.28	0.12	0.23
③テトラクロロエチレン	0.11	0.17	0.26	0.26	0.10	0.18
④ジクロロメタン	0.06	0.20	0.24	0.17	0.09	0.18
⑤塩化ビニル	0.19	0.22	0.46	0.44	0.24	0.42
⑥1,3-ブタジエン	0.09	0.11	0.24	0.26	0.12	0.22
⑦アクリロニトリル	0.17	0.22	0.45	0.44	0.16	0.26
⑧クロロホルム	0.05	0.12	0.17	0.16	0.08	0.17
⑨1,2-ジクロロエタン	0.04	0.08	0.16	0.20	0.09	0.15
⑩トルエン	0.07	0.19	0.24	0.20	0.10	0.20
⑪m,p-キシレン	0.08	0.19	0.25	0.21	0.09	0.22
⑫o-キシレン	0.10	0.19	0.25	0.23	0.09	0.21
⑬エチルベンゼン	0.09	0.26	0.32	0.25	0.12	0.26
⑭スチレン	0.13	0.23	0.35	0.32	0.12	0.24
⑮1,1-ジクロロエタン	0.11	0.18	0.35	0.36	0.08	0.13
⑯四塩化炭素	0.02	0.02	0.05	0.05	0.01	0.05
16物質の平均値	0.09	0.17	0.27	0.25	0.10	0.20

※上記測定周期は、以下の調査を表す。

- a=5：曜日を固定せず概ね週 1 回の調査、a=7：曜日を固定した週 1 回の調査、
- a=28：曜日を固定した概ね月 1 回の調査、a=30：曜日を固定せず概ね月 1 回の調査、
- b = 4：概ね月 1 回の調査、b = 12：概ね季節ごと（3 か月ごと）

1 週間採取を月 1 回実施する場合（b=4）の 1 年間の観測日数は 84 日であるが、これと同程度の年間観測日数となる 24 時間採取の測定周期は 5 日周期（a=5、年間観測日数 73 日）となる。両者の年平均値 \bar{A}_i の推定精度として、1 週間採取の 4 週周期の変動係数 CV_{4weeks} と 24 時間採取の 5 日周期の変動係数 CV_{5days} を比較すると、16 物質平均の CV_{4weeks} は 0.10 であり、 CV_{5days} は 0.09 であった。物質別に見ると、1,1-ジクロロエタンを除く 15 物質では、 CV_{4weeks} と CV_{5days} に有意な差が認められなかった（F 検定、 $p>0.05$ ）。これは、年間観測日数が同じであれば、24 時間採取であっても 1 週間採取であっても同程度の推定精度が得られることを示しているが、a=5 の 24 時間採取では b=4 の 1 週間採取よりも年間のモニタリング回数が約 6 倍になり、同程度の推定精度を得るために作業負担が増大することになる。

一方、年 4 回のモニタリングに相当する 12 週周期（b=12、年間観測日数は 1 週間採取で 7 日 × 年 4 回 = 28 日に相当）における変動係数 $CV_{12weeks}$ は 16 物質平均で 0.20 となり、24 時間採取の 30 日周期（a=30）の変動係数 CV_{30days} の 16 物質平均の 0.25 よりも減少した。 $CV_{12weeks}$ と

CV_{30days} について、F 検定により有意水準 5% で有意な差が認められた物質はアクリロニトリル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、スチレンの 6 物質で、いずれも CV_{12weeks} < CV_{30days} であり、その他の物質では有意な差が認められなかった。1 週間採取法であれば、年 4 回のモニタリングであっても、24 時間採取の 30 日周期 (a=30) の変動係数 CV_{30days} と同程度となり、年平均値 \bar{A}_i の推定精度は良好となることが示唆された。この結果は NMHC や SPM の多数の地点のデータを用いて解析した姫野ら¹⁰⁾の研究結果とも整合している。本研究では個別の VOC 成分について、真の年平均値 \bar{A} に対する 1 週間採取法で推計される年平均値 \bar{A}_i の変動を算出し、物質による精度の違いを示すことができた。

以上のような VOC の連続測定データに基づく解析結果から、1 週間採取法でおよそ 12 週周期の年 4 回のモニタリングとすることで、年間の分析の試料数と作業を 1/3 に減らせるほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値が得られることを明らかにできた。

なお、1 週間採取により、採取時間が 24 時間から 7 日間へ長くなることによる試料の保存安定性が課題となるが、本研究の解析対象物質については、1 週間採取は 24 時間採取と同等な精度で測定が可能であることが報告されている²³⁾。しかし、試料採取容器に用いられるキャニスターの個体差により、保存安定性がばらつくことも指摘されている²⁴⁾。1 週間採取を行う場合は、キャニスターの管理を含めた精度管理を徹底することに留意する必要がある。

2.4 第 2 章まとめ

VOC 連続測定データを用いて、大気中 VOC の年間の測定頻度による大気濃度の年平均値の推定精度の相違を評価した。現状の有害大気汚染物質モニタリングで行われている 24 時間採取で月 1 回のモニタリングに相当する 30 日周期における年平均値の推定精度は、評価対象とした 16 物質平均で真の年平均値に対する変動係数 CV_{30days} で 0.25 となった。

しかし、トリクロロエチレンやエチルベンゼン、ジクロロメタン等は、7 日周期などモニタリングの曜日を固定すると、変動係数 CV が突出して高くなる傾向が見られた。これは、産業活動の影響を受けて、曜日による大気環境濃度の濃度変動が大きい物質であることを示しており、月 1 回の測定であっても毎月同じ曜日に試料を採取するなど、モニタリングの曜日に偏りがある場合は、年平均値の推定精度が下がることが示唆された。また、モニタリングの曜日による推定誤差を解消するため、1 回の試料採取時間を 1 週間連続とする「1 週間採取」にした場合の月 1 回のモニタリングに相当する 4 週間周期の変動係数 CV_{4weeks} は、16 物質平均で 0.10 であり、24 時間採取を月 1 回測定した場合と比べ、推定精度の向上が見られた。さらに、1 週間採取で年 4 回に相当する 12 週間周期では、16 物質すべてについて、24 時間採取の 30 日周期における変動係数 CV_{30days} と同程度又はそれ以下であることが示された。1 週間採取でおよそ 12 週周期の年 4 回のモニタリングとすることで、年間の分析の試料数と作業を 1/3 に減らせる

ほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値が得られることを明らかにできた²⁵⁾。

2.5 第2章参考文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質のモニタリングのあり方について（中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会），<https://www.env.go.jp/air/kijun/toshin/02-5.pdf>, (accessed on December 27, 2020)
- 2) 東京都環境局：2017（平成29）年度大気汚染常時測定結果のまとめ，https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/data/publications/air/300200a20180301163730638.files/2017_taikisokutei.pdf, (accessed on December 27, 2020)
- 3) 神成陽容，山本宗一：東京における休日の大気環境の特性，大気環境学会誌，33，384-390（1998）
- 4) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（平成31年3月），https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf_rev201903/01_chpt1-1.pdf, (accessed on December 27, 2020)
- 5) 環境省：平成30年度大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果）資料編，http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h30/data.html，2020年12月27日現在
- 6) 吉門洋，水野建樹：一定周期の間欠的測定から算定される年平均濃度の特性（NO₂に関して），大気環境学会誌，35，368-376（2000）
- 7) 吉門洋，米澤義堯，篠崎裕哉：間欠的調査によるNO₂年平均濃度の推定，大気環境学会誌，38，172-178（2003）
- 8) 西原幸一，日野康良，藤田淳二：測定回数の少ない年間平均値の信頼幅の推定，香川県環境保健研究センター所報，1，68-70（2002）
- 9) Karl, C. and Matthew, A.: Assessing the accuracy of long-term air pollution estimates produced with temporally adjusted short-term observations from unstructured sampling. *Journal of Environmental Management*, 240, 249-258（2019）
- 10) 姫野修司，浦野紘平：長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上，大気環境学会誌，38，67-77（2003）
- 11) 田子博：有害大気汚染物質モニタリングにおける試料採取期間と年平均値の関係，大気環境学会誌，44，196-201（2009）
- 12) 東京都環境局：平成24～25年度VOC連続測定結果報告書（揮発性有機化合物），（2016）
- 13) 東京都環境局：平成26～27年度VOC連続測定結果報告書（揮発性有機化合物），（2017）
- 14) 経済産業省：平成25年度集計結果届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h25kohyo/02pdf/3-2-13.pdf, (accessed on December 27, 2020)

- 15) 経済産業省：平成 26 年度集計結果 届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h26kohyo/02pdf/3-2-13.pdf，
(accessed on December 27, 2020)
- 16) 経済産業省：平成 27 年度集計結果 届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h27kohyo/02pdf/3-2-13.pdf，
(accessed on December 27, 2020)
- 17) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成 25 年度 PRTR 届出外 排 出 推 計 結 果，
<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH25/suikei.html>， (accessed on December 27, 2020)
- 18) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成 26 年度 PRTR 届出外排出量推計結果，
<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH26/suikei.html>， (accessed on December 27, 2020)
- 19) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成 27 年度 PRTR 届出外排出量推計結果，
<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH27/suikei.html>， (accessed on December 27, 2020)
- 20) 東京都環境局：平成 25 年度適正管理化学物質使用量等の集計結果について，
https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/chemical/control/total/total_2015/total_2013.html，
(accessed on December 27, 2020)
- 21) 東京都環境局：平成 26 年度適正管理化学物質使用量等の集計結果について，
https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/chemical/control/total/total_2015/total_2014.html，
(accessed on December 27, 2020)
- 22) World Meteorological Organization: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018,
<https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/downloads/2018OzoneAssessment.pdf>， (accessed on December 27, 2020)
- 23) 田子博，星純也，古舘肇，小野由紀子，落合伸夫：キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の 1 週間平均化採取法の検討，環境化学，16，99-105 (2006)
- 24) 長谷川敦子：キャニスターに採取された環境大気中化学物質の保存安定性の検討，環境化学，11，163-172 (2001)
- 25) 髙島智恵子，星純也，加藤みか，亀屋隆志：VOC 測定の周期と頻度による大気環境濃度の年平均値の推定精度，環境化学，31，64-74 (2021)

第 3 章 1 週間連続採取による大気環境モニタリングの採取期間中における VOC の保存安定性の検証

3.1 はじめに

第 2 章の VOC 連続測定データの解析により、現行の有害大気汚染物質モニタリングで行われている 24 時間採取で月 1 回のモニタリングよりも、1 週間採取でおおよそ 12 週周期の年 4 回のモニタリングとすることで、年間の分析の試料数と作業を 1/3 に減らせるほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値が得られることを明らかにした。

実際のサンプリング方法として、1 週間連続採取が可能か否かを確認する必要があるが、1 週間モニタリングは、第 2 章の解析データの測定に用いた VOC 連続測定機でも可能であるが、コストが高く、設置条件もあることから多地点でのモニタリングは困難である。アメリカ合衆国環境保護庁 (U.S.EPA) が定めたモニタリングメソッドである TO-11A¹⁾、TO-14A²⁾、TO-15³⁾ のように多くの国で採用されているモニタリング機材を活用した手法のほうが利点がある。これまで、有害大気汚染物質 (HAPs :hazardous air pollutants) を中心とした約 30~60 成分の VOC について 1 週間など長期モニタリング方法による試料の保存安定性の調査結果が報告されている^{4),5),6)}。

本章では、既報の VOC 成分のほか、プロパン等のアルカンやアセトン等の含酸素化合物等を加えた VOCs 141 成分を対象に、容器採取 (キャニスター) -GC/FID/MS 分析、固相捕集 (BPE-DNPH) -LC/DAD/MS 分析、固相捕集 (HBr/Carbon) -GC/MS 分析の 3 種類のモニタリング手法により、四季ごとに 1 週間連続採取法による大気環境濃度 ($A_{1\text{week}}$) と、同時並行で採取した 24 時間採取法の 7 日間の大気環境濃度の平均値 ($\bar{A}_{24\text{h}}$) との比較 ($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$) により、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにした。

3.2 調査方法

3.2.1 調査地点

調査地点は、東京都江東区内にある東京都環境科学研究所 (35.66828°N, 139.82436°E) とした。この採取地点は、東京湾から約 3km 北に位置する。工業専用地域にあることから、周辺には、複数の物流センターや工場が存在している。

3.2.2 調査期間

大気試料の採取は 1 週間採取及び 24 時間採取の連続 7 日間の同時採取を行った (表 3-1)。

調査期間は、①2019 年は 11 月 21 日から 28 日 (酸化エチレンと酸化プロピレンは 11 月 29 日から 12 月 6 日)、②2021 年は 1 月 7 日から 14 日 (酸化エチレンと酸化プロピレンは 2 月 1 日から 2 月 8 日)、③4 月 15 日から 22 日、④7 月 8 日から 15 日、⑤9 月 22 日から 29 日、⑥12 月 9 日から 16 日の計 6 回とした。

表 3-1 大気試料の採取パターン及び採取量

	採取パターン							採取流量、採取量		
								キャニスター-VOC	アルデヒド類	酸化エチレン等
①24時間採取	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day	3.3ml/min 4.8L	100ml/分 144L	700ml/分 1008L
②1週間採取	1week							0.5ml/分 4.8L	25ml/分 252L	100ml/分 1008L

3.2.3 大気試料の採取方法

酸化エチレン及び酸化プロピレンは、グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させ、乾燥させたものを充填した固相チューブ（ORBO-78、Supelco 社）をアルミ箔で遮光し、ポンプを用いて吸着させた。ポンプの設定流量は、24 時間採取は 0.7L/min（MP-Σ300NII、柴田科学株式会社）、1 週間採取は 0.1L/min（MP-Σ30NII、柴田科学株式会社）とした。

アルデヒド類のサンプリングには、trans-1,2-ビス（2-ピリジル）エチレン（BPE）を含浸させたシリカを前段に、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）を後段に充填した BPE-DNPH カートリッジ（Supelco 社）を使用した⁷⁾。アルミ箔で遮光し、ポンプ（MP-Σ300NII、Shibata Scientific Technology Ltd）を用いて採取した。ポンプの設定流量は、24 時間採取は 100ml/min（Σ30、柴田科学株式会社）、1 週間採取は 25ml/min（PMP-001、柴田科学株式会社）とした。

その他の VOC は、6L のフューズドシリカ処理のキャニスターによる容器採取とした⁵⁾。採取の流速を調整するためのパッシブキャニスターサンプラー（CS1200E、Entech 社）を取り付けた。24 時間採取は 3.3 ml/min、1 週間採取は 0.47 ml/min に設定した。

3.2.4 分析方法

採取した大気試料において、アルカン、アルケン、芳香族炭化水素、含酸素化合物、フロン、アルデヒド類等の VOC141 成分を分析した（表 3-3）。ただし、2019 年の調査では、1-ブロモプロパン、メタノール、エタノールを除く 138 物質を分析した。

酸化エチレン及び酸化プロピレンは、固相チューブから捕集剤を取り出し、トルエン/アセトニトリル（50/50）により溶媒抽出し、抽出液 1μl を、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）（7890A/5975、Agilent Technologies 社）に注入し、酸化エチレンは 2-ブロモエタノールとして、酸化プロピレンは 1-ブロモ-2-プロパノール及び 2-ブロモ-1-プロパノールとして GC/MS で検出した。1-ブロモ-2-プロパノール及び 2-ブロモ-1-プロパノール標準液は関東化学株式会社から購入した。GC カラムは、DB-WAX UI（30m×0.25mm Df=0.25μm、Agilent J&W 社）を使用した。GC オープンの昇温条件は、45°Cから 10°C/min で 3.5 分間昇温した後、80°Cで 5 分間保持、その後、5°C/min で 4 分間昇温して 100°Cで 3.5 分間保持、さらに 20°C/min で 220°Cまで昇温し、5 分間保持するプログラムとした。

アルデヒド類は、BPE-DNPH-カートリッジにアセトニトリル/ジメチルスルホキシド(75/25)溶液を通過させて溶出した。抽出液は、C18 カラム (InfinityLab Poroshell 120 EC-C18、 2.1 mm i.d. × 100 mm、particle size 2.7 μm 、Agilent Technologies 社.)、フォトダイオードアレイ検出器付の高速液体グラフ質量分析計 (LC/DAD/MS) (HPLC/DAD:1260 Infinity、 MS:6120、 Agilent Technologies 社) により分析した。移動相は 0.4 ml/min で流し、グラジエントは、最初は 5%アセトニトリル水溶液/アセトニトリル (80/20) で 2 分間、次は線形グラジエントにより 21 分間で、最後に 5%アセトニトリル水溶液/アセトニトリル (0/100) となるよう操作した。抽出溶媒、標準液及び移動相の試薬は、富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは DAD により波長 365nm で検出し、アクロレイン等 11 物質は ESI Negative モードの質量分析計で検出した。

その他のキャニスターによる採取試料は、加湿窒素ガスにより、1.5 倍程度に加圧した。試料の加圧用の窒素ガス及び標準ガスは、住友精化株式会社、高千穂化学工業株式会社、太陽日酸株式会社から購入した。

加圧した大気試料を濃縮装置 (Entech7200 社) により濃縮し、1 回の注入で水素炎イオン化検出器 (FID) と質量分析計 (MS) の検出を同時に行うことができるガスクロマトグラフ 分析計 (GC/FID/MS) (GC/FID :7890B、 MS :5977B、 Agilent Technologies Inc) を用いて分析した。

GC カラムは、FID には GC-GasPro (30m×0.32mm Df=4μm、 Agilent J&W)、MS には、DB-1 (60m×0.32mm Df=2μm、 Agilent J&W) を用いた。GC オープンは、35°Cで 4 分間保持した後、5°C/min で 21 分間昇温し、さらに 15°C/min で 6.777 分間昇温後、240°Cで 8 分間保持する昇温プログラムとした。

3.2.5 分析結果の評価

$A_{1\text{week}}$ (1 週間連続採取の大気濃度) / $\bar{A}_{24\text{h}}$ (24 時間採取の大気濃度の 7 日間平均値) の比により、1 週間連続採取における VOCs の保存安定性を検証した。US.EPA の TO-15 Method や環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁸⁾における分析の精度管理は誤差 30%以内と定められているため、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が 0.7 以上 1.3 以下の場合に、1 週間連続採取も 24 時間採取と同等に保存安定性が確保できていると判断した。

また、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の比から、誤差が大きいと判定された物質の誤差要因等を検討するため、サンプリング期間中の気温、相対湿度、窒素酸化物 (NOx)、光化学オキシダント (Ox) の観測データとして、調査地点から最寄りの東京都大気汚染常時監視測定局である江東区大島一般環境大気測定局 (35.68998°N、139.82765°E) のデータを用いた。江東区大島一般環境大気測定局は、調査地点から、北北東へ約 2.5km 離れた位置に存在する。

3.3 結果及び考察

3.3.1 サンプルング期間中における VOC 濃度、気象条件等

サンプルング期間中における気温、相対湿度、Ox、NOx の常時監視測定データの平均値及び 1 時間値の最大と最小を表 3-2 に示した。6 回の調査において、サンプルング期間中の 1 時間値では、気温は-1.3℃から 32.3℃まで、相対湿度は 14.2%から 99.4%まで、Ox は 1ppb から 96ppb まで、NOx 値は 2ppb から 217ppb までと様々な環境下でサンプルングを実施した。

表 3-2 各サンプルング期間中における気温、相対湿度、光化学オキシダント濃度及び窒素酸化物濃度

	気温(°C)		相対湿度(%)		光化学オキシダント(ppb)		窒素酸化物(ppb)	
	平均値	(最大, 最小)	平均値	(最大, 最小)	平均値	(最大, 最小)	平均値	(最大, 最小)
2019年								
11月21-28日 ¹⁾	12.0	(21.4, 4.4)	83.3	(99.3 , 35.2)	16.4	(37.0, 1.0)	22.3	(79.0, 5.0)
11月29日-12月6日 ²⁾	10.1	(17.4, 5.1)	54.5	(99.4 , 32.2)	14.7	(36.0, 1.0)	33.1	(115.0, 9.0)
2021年								
1月7-14日 ¹⁾	4.5	(11.9, -1.3)	45.0	(77.5, 16.6)	16.7	(38.0, 1.0)	31.4	(131.0, 5.0)
2月1-8日 ²⁾	8.7	(15.3, 3.9)	48.3	(87.5, 25.1)	24.9	(51.0, 2.0)	26.3	(89.0, 6.0)
4月15-22日	16.7	(23.4, 10.1)	49.4	(98.3, 14.2)	40.1	(69.0, 1.0)	15.5	(104.0, 3.0)
7月8-15日	25.6	(32.3 , 22.5)	84.9	(99.3 , 61.8)	31.9	(96.0 , 1.0)	14.9	(65.0, 4.0)
9月22-29日	23.3	(30.8, 17.6)	72.3	(90.0, 43.1)	31.5	(76.0, 5.0)	10.9	(37.0, 2.0)
12月9-16日	9.6	(17.0, 4.6)	62.7	(88.2, 29.1)	12.9	(39.0, 0.0)	46.9	(217.0 , 5.0)

1) 酸化エチレン (EO) と酸化プロピレン (PO) を除く VOCs のサンプルング時のデータ

2) EO と PO のサンプルング時のデータ

※太字の数値は、6 回の調査期間中における最大値もしくは最小値を示す。

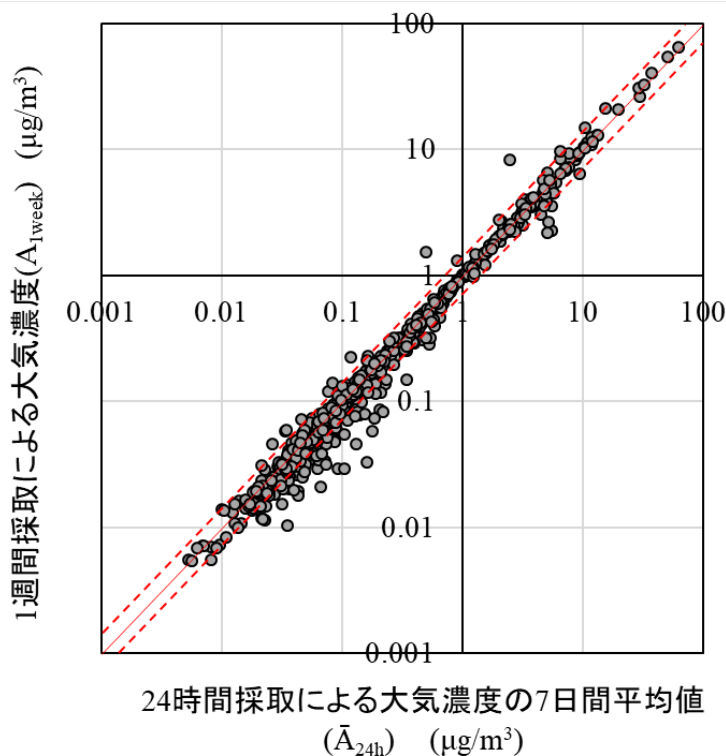
大気環境濃度の一例として、2021 年 12 月 9 日から 16 日の調査結果を表 3-3 に示した。24 時間採取では調査日の違いによる濃度変動が大きい物質と小さい物質が見られた。これらの濃度変動を相対的に評価するため、まず、2019 年と 2021 年の 24 時間採取の調査結果から曜日別の平均濃度 ($\bar{A}_{24h-Mon} \sim \bar{A}_{24h-Sun}$) を算出した。次に、 $\bar{A}_{24h-Mon}$ から $\bar{A}_{24h-Sun}$ の平均値 \bar{A}_{24h} と標準偏差 $s = \{(\sum(\bar{A}_i - \bar{A}_{24h})^2)/7\}^{1/2}$ を算出し、標準偏差 s を平均値 \bar{A}_{24h} で除した値を変動係数 $CV = s/\bar{A}_{24h}$ とした。調査した曜日の違いによる濃度変動が小さい物質は、四塩化炭素 (CV=0.02) のほか、CFC11 (CV=0.02)、CFC12 (CV=0.02)、CFC113 (CV=0.03)、CFC114 (CV=0.02) のフロン類であった。一方、CV が大きい物質には、イソプロピルベンゼン (CV=1.20)、1,2-ジクロロベンゼン (CV=1.08)、1-ヘキセン (CV=0.83)、塩化アリル (CV=0.78) のほか、リモネン (CV=1.12) も高かった。

第2章における2013年4月から2016年3月までのVOC連続モニタリングデータの解析結果から、曜日による濃度変動が大きい物質であることが確認された物質のCV値は、トルエン(CV=0.51)、m,p-キシレン(CV=0.54)、エチルベンゼン(CV=0.49)、ジクロロメタン(CV=0.34)、トリクロロエチレン(CV=0.62)であった⁹⁾。これら5物質のCV最大値よりも、さらに高い物質(CV>0.62)は、18物質存在しており、第2章で解析できなかった物質についても曜日による濃度変動があることが確認された。本調査結果からも、大気環境濃度の年平均値を正確に得るためには、24時間ではなく長期連続採取が必要であることが示された。また、ジクロロメタンは、第2章における調査ではCVが大きい物質であったが、今回の調査対象物質全体の平均値(CV=0.41)や中央値(CV=0.38)よりも小さかった。化学物質の環境排出量の報告データの解析結果によると、東京都内におけるジクロロメタンの排出量は、2015年度以降、木材・木製品製造業からの排出がなくなり、減少傾向にあることが報告されている¹⁰⁾。調査地点周辺には、2014年まで、いくつかの木材・木製品製造業が存在したが、2015年以降に木材・木製品製造の事業所数が減少しているため、既報の時と今回の調査の時では排出状況が異なり、産業活動による濃度変動の影響を受けにくくなったことが考えられた。

3.3.2 1週間連続採取と24時間採取による大気環境濃度の比較

1週間連続採取による測定成分の保存性を評価するため、1週間採取データ(A_{1week})と並行して7日間採取した24時間採取データの平均値 \bar{A}_{24h} と比較した(図3-1)。 A_{1week} 及び \bar{A}_{24h} が検出下限値以上の物質は、調査1回あたり107~128物質あり、6回の調査の延べ数で701データ得られた。6回の調査のすべてで検出しなかった物質は9物質あり、cis-3-ヘキセン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、HCFC-225ca、1,1,2,3-テトラクロロエタン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2-ジブromoエタン、2,5-ジメチルベンズアルデヒドであった。

前述のとおり、TO-15 Methodや有害大気汚染物質測定方法マニュアルにおける分析の精度管理は誤差30%以内と定められているため、 A_{1week}/\bar{A}_{24h} が0.7以上1.3以下の場合に、1週間採取も24時間採取と同等に保存性が安定していると判断し、大気環境濃度のレベル別に、 A_{1week} と \bar{A}_{24h} の誤差30%を超えたデータ数(A_{1week}/\bar{A}_{24h} が0.7未満または1.3を超えたデータ数)を表3-4に示した。1週間採取の大気環境濃度が、24時間採取時の7日間平均値よりも30%以上過小になる割合は、大気環境濃度が $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の場合は16.1%、 $0.1\sim 1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ の場合は8.2%、 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の場合は4.1%であり、大気環境濃度が低い程、 $A_{1week}/\bar{A}_{24h}<0.7$ の割合が大きかった。一方、30%以上過大になるケースは、大気環境濃度レベル別の傾向は見られなかった。延べ701データのうち、83%にあたる600データにおいて A_{1week}/\bar{A}_{24h} が0.7以上1.3以下であった。



*図中の赤の実線は $y=x$ を表す。
赤の破線から破線の範囲内は、 A_{1week} と \bar{A}_{24h} が誤差 $\pm 30\%$ 以内であることを表す。

図 3-1 24 時間採取による大気濃度の 7 日間平均値 (\bar{A}_{24h}) と 1 週間採取による大気濃度 (A_{1week}) の相関プロット

表 3-4 大気環境濃度レベル別における A_{1week}/\bar{A}_{24h} の誤差 ± 30 超過データ数

濃度区分 大気環境濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	データ数			割合(%)	
	(1) 全データ	(2) 誤差-30%超過 $A_{1week}/\bar{A}_{24h} < 0.7$	(3) 誤差+30%超過 $A_{1week}/\bar{A}_{24h} > 1.3$	(2)/(1)	(3)/(1)
	248	40	9	16.1	3.6
$0.1 \leq \bar{A}_{24h} < 1.0$	305	25	6	8.2	2.0
$1.0 \leq \bar{A}_{24h}$	148	6	5	4.1	3.4
計	701	71	20	10.1	2.9

物質別の A_{1week}/\bar{A}_{24h} を図 3-2 に示した。2019 年及び 2021 年調査結果の平均で、 $A_{1week}/\bar{A}_{24h} < 0.7$ となった物質は 11 物質、 $A_{1week}/\bar{A}_{24h} > 1.3$ となった物質は 2 物質あった。

$A_{1week}/\bar{A}_{24h} < 0.7$ となった 9 物質は、アクロレイン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.35$)、アセトアルデヒド ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.64$)、クロトンアルデヒド ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.65$) のアルデヒド類、2-エチル-p-キシレン・4-エチル-m-キシレン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.58$)、プロピルベンゼン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.67$)、イソプロピルベンゼン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.70$)、m-ジエチルベンゼン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.57$) の芳香族類、1,1,2-トリクロロエタン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.54$)、1,2-ジクロロベンゼン ($A_{1week}/\bar{A}_{24h}=0.61$)、リモネン

($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}=0.64$)、1,3-ペンタジエン ($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}=0.63$)、ウンデカン ($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}=0.63$) であった。 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}} > 1.3$ となった2物質は、イソプロピルアルコール ($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}=1.39$)、1-ブタノール ($A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}=1.34$) で、いずれもアルコールであった。

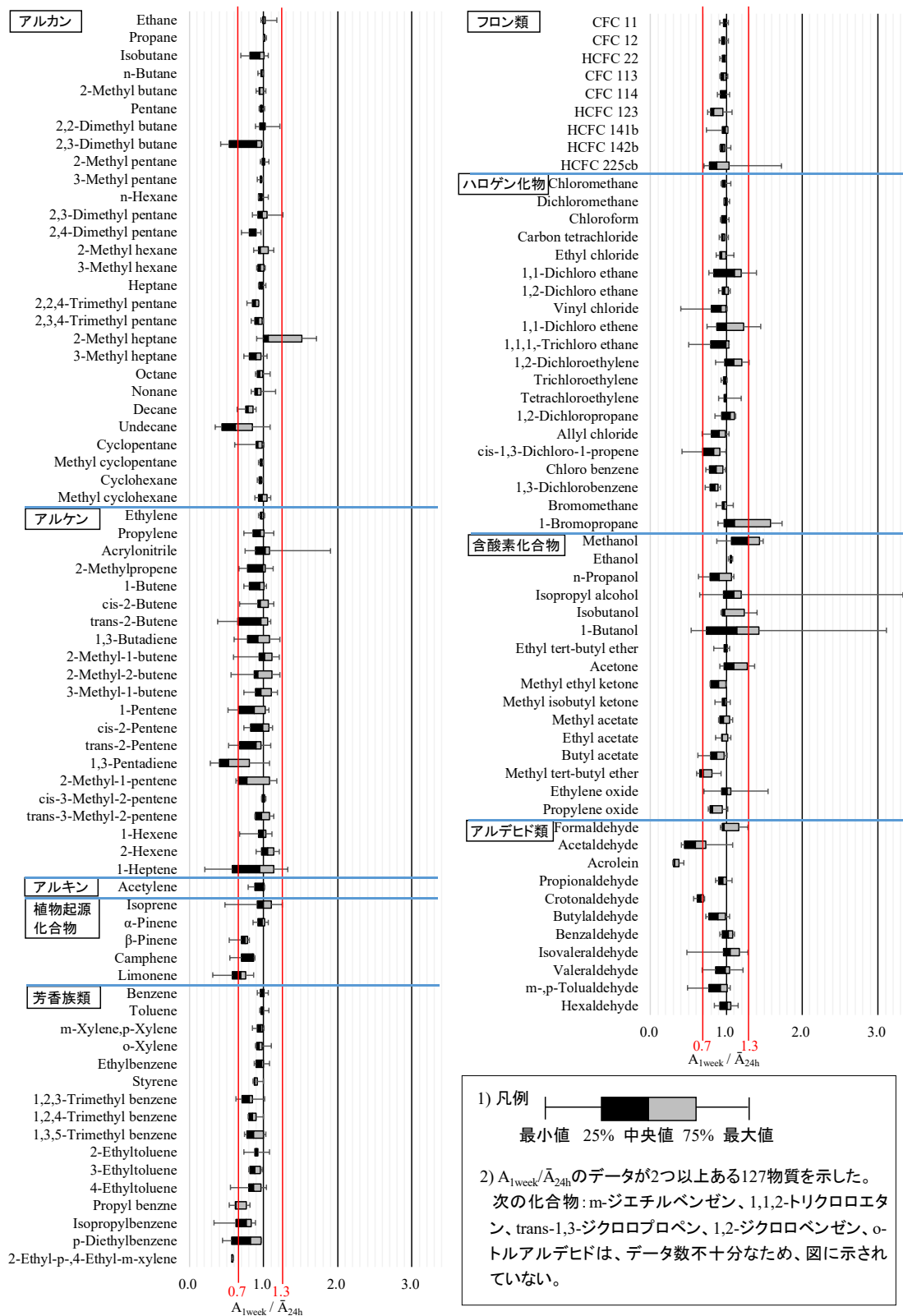


図 3-2 VOC127 物質の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の箱ひげ図

アクロレインの $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ 最大値は 0.44、クロトンアルデヒドの $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ 最大値は 0.71 であり、調査日によらず常に $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が低い傾向にあった。アクロレイン 1 週間採取中に捕集対象物質が損失しているなど、BPE-DNPH カートリッジによる 1 週間採取に課題があることが示唆された。

しかし、 $A_{1\text{week}}$ 及び $\bar{A}_{24\text{h}}$ が検出された 132 物質のうち、89%に当たる 118 物質において、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が 0.7 以上 1.3 以下であった。このことから、多くの物質で、1 週間連続採取法は 24 時間採取法と同等な精度で測定が可能であり、正確な年平均値を推定するのに有効な手法であると考えられた。

各物質の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ を有機化合物の分類別に平均したデータを表 3-5 に示した。イソプレン、カンフェン、リモネンは工業原料として使用されるが、植物からも放出されるため^{11),12)}、本研究では植物起源化合物として分類した。アルカン、フロン類は、調査期によるばらつきを示す標準偏差は 0.10 と 0.11 で小さく、 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ は 0.95 と 0.96 であった。アルケン・アルキンの $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の平均は 0.92 であり有意な差は見られなかったが、標準偏差が 0.21 であり調査時期によるばらつきが大きかった。植物起源化合物の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の平均値は 0.83、芳香族類の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の平均値は 0.86、アルデヒド類の平均値は 0.88 であり、他の分類に比べて小さい傾向にあった。含酸素化合物の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ の平均値は 1.03 であり、最も回収率整合性が良い化合物分類となったが、標準偏差が 0.24 あり、調査時期によるばらつきが大きかった。

表 3-5 化合物分類別の $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$

[化合物分類]	2019年	2021年		7月 8-15日	9月 22-29日	12月 9-16日	平均値 ³⁾
	11月 21-28日 ¹⁾	1月 7-14日 ²⁾	4月 15-22日				
アルカン	0.91	0.94	0.97	0.96	0.94	0.97	0.95
アルケン・アルキン	0.99	0.72	0.88	0.84	1.00	1.09	0.92
植物起源化合物	0.87	0.62	0.95	0.81	0.89	0.87	0.83 *
芳香族類	0.82	0.83	0.83	0.95	0.89	0.85	0.86 *
フロン類	1.04	0.96	0.96	0.99	0.93	0.91	0.96
ハロゲン化物	0.93	1.03	1.01	0.90	1.00	0.93	0.97
含酸素化合物	0.98	0.91	0.97	1.03	1.15	1.18	1.03 *
アルデヒド類	0.94	0.86	0.81	0.85	0.94	0.88	0.88 *

1) EO と PO のサンプリング期間は、2019 年 11 月 29 日から 12 月 6 日まで

2) EO と PO のサンプリング期間は、2021 年 2 月 1 日から 2 月 8 日まで

3) 「*」は 5% の有意水準で有意差が認められる ($p < 0.05$)

24 時間採取の試料を 1 週間保存することにより VOC の安定性を評価した研究事例では、植

物起源化合物とアルケンは、アルカンと芳香族化合物よりも低い回収率となることを報告しているが¹³⁾、今回の調査では、アルケンは調査時期によるばらつきがあるため、芳香族類よりも $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ が低い調査結果があるものの、全体の平均値としては芳香族類より高かった。

$A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ 平均値が 0.7 未満または 1.3 を超えた 14 物質について、誤差要因を検討するため、各サンプリング期間中における気温、相対湿度、光化学オキシダント (Ox)、窒素酸化物 (NOx) の常時監視測定データの平均値 (表 3-2) と $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ との相関解析を行った。 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ と NOx では、有意水準 5% で有意な相関が見られた 4 物質すべてが正の相関であった。 $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ と Ox では、ウンデカンは正の相関であったが、その他 4 物質は負の相関であった (表 3-6)。

表 3-6 $A_{1\text{week}}$ と $\bar{A}_{24\text{h}}$ の誤差が ±30% 超過物質における大気汚染常時監視項目との相関係数

	$A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ 平均値 (2019年、2021年)	相関係数						
		気温	相対湿度	光化学 オキシダント	窒素酸化物			
ウンデカン	0.67	0.78	*	0.34	0.73	*	-0.18	
1,3-ペンタジエン	0.63	-0.47		1.00	*	-0.66	-0.01	
リモネン	0.64	0.40		0.82	*	-0.01	-0.11	
イソプロピルベンゼン	0.70	-0.54	*	-0.13	-0.54	*	0.62	*
プロピルベンゼン	0.67	-0.64	*	-0.25	-0.81	*	0.92	*
1-ブタノール	1.34	0.01		0.20	-0.38		0.62	*
イソプロピルアルコール	1.39	0.48	*	0.33	0.16		-0.41	
アセトアルデヒド	0.64	-0.56	*	0.31	-0.80	*	0.46	
アクロレイン	0.35	0.32		0.08	-1.00	*	0.88	*
クロトンアルデヒド	0.65	-0.36		0.01	-0.08		-0.50	

1) 「*」は 5% の有意水準で有意差が認められる ($p < 0.05$)

2) 2-エチル-p-キシレン・4-エチル-m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼンは、データ数が 2 以下のため解析から除外した。

アルデヒド類測定用の DNPH カートリッジは、大気中の一酸化窒素 (NO) や二酸化窒素 (NO₂) が DNPH と反応し、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの測定値の誤差要因となることや¹⁴⁾、カートリッジに捕集されたアルデヒドの DNPH 誘導体が Ox に分解されて、測定値にマイナスの影響があることが知られている⁷⁾。このため、今回は、オゾンスクラバーとして trans-1,2-ビス (2-ピリジル) エチレン (BPE) を用いたカートリッジを使用した^{15), 16)}。しかし、アセトアルデヒドとアクロレインの $A_{1\text{week}}/\bar{A}_{24\text{h}}$ は低い値であり、Ox と負の相関があった。1 週間連続採取において、BPE や DNPH の容量が十分であるかなど、サンプリング方法の検証が必要であると考えられる。また、アクロレインとクロトンアルデヒドは、既往の研究において、捕集した 14 時間後に DNPH-アクロレインが 30% 減少、DNPH-クロトンアルデヒドが 6% 減少したことが報告されている¹⁷⁾。この原因は、捕集された DNPH-アクロレイン等が捕集された後、さら

に DNPB と結合すると考えられており、捕集後のカートリッジの温度管理¹⁸⁾や抽出溶媒への添加試薬¹⁹⁾等、分析精度の向上について検討事例が報告されている。また、有害大気汚染物質測定方法マニュアル「大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定方法」には含まれていないものの、DNPBではなく、*O*-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシルアミン(CNET)をコーティングしたシリカゲルカートリッジにより CNET 誘導体として捕集すると、試料の保存性が向上することが報告されているため²⁰⁾、これら新たな捕集剤についても検証する必要があると考えられる。

また、イソプロピルベンゼンとプロピルベンゼンは、 O_x と負の相関であり、 NO_x と正の関であった。 NO_x と VOCs との反応により O_x が生成する大気化学反応^{21), 22), 23)}に近いことが予測されるが、これを検証するためには、1週間連続採取したキャニスター内の O_x 、NO、 NO_2 等も計測して評価する必要がある。

大気中の OH ラジカルとの反応による化学分解性についても、半減期はイソプロピルベンゼンが 9.8~98 時間、アセトアルデヒドが 12~24 時間、アクロレインが 3.2~32 時間、クロトンアルデヒドが 1.8~18 時間であり、ジクロロメタン (19~188 日) やクロロホルム (151 日) 等のハロゲン化物よりも短いものの、その他の A_{1week} と \bar{A}_{24h} の差が小さい物質であるトルエン (24~72 時間) やキシレン (14.4~28.8 時間)、エチルベンゼン (5.5~24 時間)²⁴⁾等と比べても短いとは言えず、 A_{1week} が過小となる原因については、さらに検討が必要である。

3.4 第3章まとめ

現行の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じた①による容器採取 (キャニスター) - GC/FID/MS 分析、②固相捕集 (BPE- DNPB) -LC/DAD/MS 分析、③固相捕集 (HBr /Carbon) - GC/MS 分析の3種類の採取・分析方法について、1週間連続採取法による大気環境濃度 (A_{1week}) と、同時並行で採取した 24 時間採取法の 7 日間の大気環境濃度の平均値 (\bar{A}_{24h}) との比較 (A_{1week}/\bar{A}_{24h}) により、1週間連続採取法における大気試料中の VOCs の保存安定性を評価した。アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒドの A_{1week}/\bar{A}_{24h} は常に低く、BPE-DNPB による固相捕集では 1週間連続採取が難しいことが示唆された。しかし、 A_{1week} 及び \bar{A}_{24h} が検出された 132 物質のうち、89%に当たる 118 物質において、 A_{1week}/\bar{A}_{24h} が 0.7 以上 1.3 以下であった。このことから、多くの物質で、1週間連続採取法は 24 時間採取法と同等な精度で測定が可能であることが明らかになった。これまでも多く用いられてきたサンプリング方法と分析機器を使用し、サンプリングの採取流量を 1週間採取用に調整するだけで測定可能な手法であることから、正確な年平均値を推定するのに有効な手法であると考えられる。

3.5 第3章参考文献

- 1) U.S.EPA : Compendium Method TO-11A, 1999. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-11a.pdf>, (accessed on 26 April, 2022)

- 2) U.S.EPA : Compendium Method TO-14A, 1999. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-14ar.pdf>, (accessed on 26 April, 2022)
- 3) U.S.EPA : Compendium Method TO-15, 1999. <https://www3.epa.gov/ttnamtl1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>, (accessed on 26 April, 2022)
- 4) Uchiyama, S. and Hasegawa, S., 2000. Investigation of a Long-Term Sampling Period for Monitoring Volatile Organic Compounds in Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.* 34,4656-4661. <https://doi.org/10.1021/es990843u>
- 5) Ochiai, N., Tsuji, A., Nakamura, N., Daishima, S., Cardin, D.B., 2002. Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions. *J. Environ. Monit.* 4, 879-889. <https://doi.org/10.1039/B209210G>
- 6) Ochiai, N., Daishima, S., Cardin, D.B., 2003. Long-term measurement of volatile organic compounds in ambient air by canister-based one-week sampling method. *J. Environ. Monit.* 5, 997-1003. <https://doi.org/10.1039/B307777M>
- 7) Uchiyama, S. and Otsubo, Y., 2008. Simultaneous Determination of Ozone and Carbonyls Using trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene as an Ozone Scrubber for 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Impregnated Silica Cartridge. *Anal. Chem.* 80, 3285-3290. <https://doi.org/10.1021/ac702475s>
- 8) 環境省 : 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル (平成 31 年 3 月), https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf_rev201903/01_chpt1-1.pdf, (accessed on December 27, 2020)
- 9) 髙島智恵子, 星純也, 加藤みか, 亀屋隆志 : VOC 測定の周期と頻度による大気環境濃度の年平均値の推定精度, *環境化学*, 31, 64-74 (2021)
- 10) 星純也, 髙島智恵子, 加藤みか, 亀屋隆志 : 化学物質の環境排出量の報告・推計データを用いた大気濃度低減の検証, *環境化学*, 31, 75-90 (2021)
- 11) Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, D., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100(5), 8873-8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- 12) Kim, J.C., Kim, K.J., Kim, D.S., Han, J.S., 2005. Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea. *Chemosphere.* 59, 1685-1696. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.048>
- 13) Hsieh, C. C., Horing, S.H., Liao, P.N., 2003. Stability of Trace-Level Volatile Organic Compounds Stored in Canisters and Tedlar bags. *Aerosol Air Qual. Res.* 3(1), 17-28. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2003.06.0003>
- 14) Williams, J., Li, H., Ross, A.B., Hargreaves, S., 2019. Quantification of the influence of NO₂, NO and CO gases on the determination of formaldehyde and acetaldehyde using the DNPH method as

- applied to polluted environments. *Atmos. Environ.* 218, 117019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117019>
- 15) Arnts, R.R. and Tejada, S.B., 1989. 2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air : identification of an ozone interference. *Environ. Sci. Technol.* 23(11), 1428-1430. <https://doi.org/10.1021/es00069a018>
 - 16) Uchiyama, S., Inaba, Y., Kunugita, N., 2012. Ozone removal in the collection of carbonyl compounds in air. *J. Chromatogr. A.* 1229, 293-2. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.062>
 - 17) 岩本明美, 佐々木左宇介, 秋山賢一 : 高速液体クロマトグラフによる自動車排出ガス中のカルボニル化合物の分析, *環境化学*, 8(4), 847-855 (1998)
 - 18) 秋山賢一, 中山明美 : DNP-H カートリッジを用いて高い信頼性でアクロレインを捕集する方法の検討, 創立 50 周年記念第 50 回大気環境学会年会講演要旨集, 1D1040 (2009)
 - 19) 大貫文, 齊藤育江, 保坂三継, 中山大 : DNP-H 誘導体化/HPLC 法を用いた空气中アクロレイン定量方法の改良, *東京都健康安全研究センター年報*, 63, 247-253(2012)
 - 20) 上堀美知子, 今村清, 服部幸和, 坂東博 : CNET 誘導体法を用いる環境大気中アクロレインの LC/MS/MS による定量, *環境化学*, 18(1), 73-80 (2008)
 - 21) Haagen-Smit, A.J. and Fox, M.M., 1954. Photochemical ozone formation with Hydrocarbons and automobile exhaust. *Air Repair.* 4:3, 105-136. <https://doi.org/10.1080/00966665.1954.10467649>
 - 22) Sillman, S., 1999. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos. Environ.* 33, 1821-1845. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8)
 - 23) Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
 - 24) 環境省 : 化学物質の環境リスク初期評価関連, <https://www.env.go.jp/chemi/risk/>, (accessed on July 30, 2022)

第4章 PRTR データを活用した大気中 VOC 濃度の推計値の精度検証

4.1 はじめに

化学物質の環境リスク評価のため環境モニタリングによる曝露情報を得るためには、前章で述べた実測によるほか、環境濃度をシミュレーションモデルにより推計することも可能である。

国内で、大気環境における化学物質リスク評価に使用される環境動態モデルは、①METI-LIS（経済産業省－低煙源工場拡散モデル、Ministry of Economy, Trade and Industry-Low rise Industrial Source dispersion Model）、②G-CIEMS（Grid-Catchment Integrated Environmental Modeling System）、③AIST-ADMER（産総研－曝露・リスク評価大気拡散モデル、National Institute of Advanced Industrial Science and Technology－Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk Assessment）が挙げられる¹⁾。

①METI-LIS は、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等の化学物質の取扱施設からの排出による大気への拡散予測をするモデルであり、年平均または時別の時間解像度で、排出源近傍の大気中濃度を任意の空間解像度で推定することが可能である²⁾。しかし、固定発生源からの拡散予測を目的としたモデルであるため、自動車等の非点源の排出が多いベンゼンでは、実測値よりも METI-LIS 推計値が過小評価となることが報告されている³⁾。

②G-CIEM は、空間分解能を有する多媒体モデルであり、大気、表層水、底質、土壌、植生への多媒体間の輸送を計算し、各地点・各媒体における物質の濃度を推定できる⁴⁾。モデルの適用事例は、主に河川や土壌である⁵⁻⁸⁾。

本研究では、事業所等の固定発生源（点源）のほか、家庭（面源）や移動体など（非点源）からの排出も考慮した大気環境濃度が必要となる。これらを考慮した濃度推計が可能であり、大気濃度への適用事例も多い③AIST-ADMER モデルを使用することとした。AIST-ADMER は日本の各地域における化学物質の大気中濃度を排出量と気象条件から計算するソフトウェアであり、2022年6月現在 Ver.3.5 が公開されている⁹⁾。AIST-ADMER Ver.3.5 では、月平均濃度や年平均濃度のほか、4時間値の時間分解能と、5 km × 5 km グリッドの領域をより詳細な空間分解能（100m、500m、1km メッシュ）による計算が可能である⁹⁻¹²⁾。

有機化合物における AIST-ADMER を用いたモデル推計値の精度は、実測値との比較により、吉門らは、ベンゼン、テトラクロロエチレン、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、塩化ビニルモノマーのモデル推計値は比較的高い精度であったが、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロロホルムでは良好な推計値が得られず、未把握排出源の存在等を指摘している¹³⁾。また、ハロゲン化多環芳香族炭化水素類については、モデル推計値が過小となり、周辺都県からの移流の影響等が指摘されている¹⁴⁾。

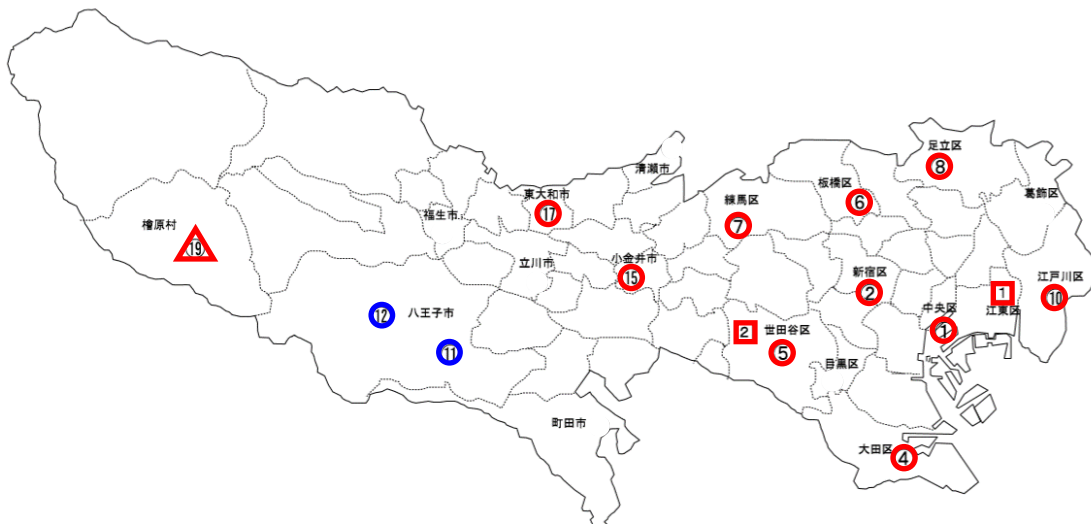
本章では、AIST-ADMER によるモデル推計値の精度検証が不明である物質も含めた VOCs 41 物質について、PRTR データと AIST-ADMER モデルから東京都内の大気濃度を推計し、得られた推計値と実測値との比較により精度検証を行った。また、実測値と乖離する物質について、

原因を推察し、補正方法を検討した。

4.2 PRTR データを活用した大気拡散モデル推計値の精度検証

4.2.1 シミュレーションモデルを用いた推計方法

PRTR データと AIST-ADMER Ver.3.5 (以下、ADMER とする。) を活用した大気濃度のモデル推計値の精度を検証するため、東京都の有害大気汚染物質モニタリング調査報告書²⁶⁾において有害大気汚染物質モニタリングまたは VOC 多成分調査データのある都内 15 地点 (図 4-1) について、モデル推計値と実測値を比較した。



【凡例】○:一般環境大気測定局

(○有害大気汚染物質モニタリングのみ実施)

□:自動車排出ガス測定局

△:バックグラウンド

図 4-1 推計対象とした東京都内 15 地点

PRTR の届出・届出外排出量データは、平成 26 年度から平成 28 年度までの約 1km×1km メッシュ別データ¹⁵⁻¹⁷⁾を用いた。届出外排出量は、大気、公共用水質、土壌、埋立の媒体別に推計されていないため¹⁸⁾、届出外排出量推計方法の詳細¹⁹⁾を参考に大気への排出量を按分した。

ADMER の計算範囲は関東 (茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県) とした。排出シナリオは、「時間変化あり」と「一定値」の 2 種類から選択可能であるが、本研究では PRTR の年間排出量を用いるため、「一定値」とした。気象データも同じ理由により、期間平均を取った気象データ (集計値) とした。

ADMER では大気濃度を計算するために、物質ごとに物理化学的性状等のパラメータの設定が可能であるため、分解速度と洗浄比の物性パラメータを設定し、大気中の分解と湿性沈着を考慮した。分解速度は、「化審法に基づくリスク評価 (一次) 評価 II に関するリスク評価書」

による総括分解速度定数等²⁰⁻²²⁾を用いた。

洗浄比は大気中と水中での物質の存在比を示す無次元数であり、ヘンリー定数の逆数を用いることが一般的である²³⁾。このため、分解速度と同様に、「化審法に基づくリスク評価（一次）評価 II に関するリスク評価書」等からヘンリー定数を収集した²⁰⁻²²⁾。ヘンリー定数が収集できない物質については、「化審法における優先評価化学物質に関するリスク評価の技術ガイダンス」²³⁾により、水に対する溶解度と蒸気圧から、以下の式を用いてヘンリー定数を推定した。

$$\begin{aligned} & \text{ヘンリー定数 [Pa} \cdot \text{m}^3/\text{molecule}] \\ & = \text{蒸気圧 [Pa]} / (\text{水溶解度 [mg/L]} \times 1000 [\text{L}/\text{m}^3] / \text{分子量 [mg/molecule]}) \end{aligned}$$

得られたヘンリー定数は以下の数式を用いて洗浄比に変換した。

$$\begin{aligned} & \text{洗浄比 [-]} \\ & = (\text{ガス定数 } [(Pa \cdot m^3)/(K \cdot molecule)] \times \text{気温 [K]}) / \text{ヘンリー定数 [Pa} \cdot \text{m}^3/\text{molecule}] \end{aligned}$$

オゾン層破壊物質は、分解速度や洗浄比を設定せずに、モデル推計を行った。

東京都では、有害大気汚染物質モニタリングとして優先取組物質 22 物質のほか、都独自に、可能な限り多数の成分についてその濃度や挙動を明らかにし、光化学オキシダント対策や微小粒子状物質 (PM2.5) 対策等の施策策定の基礎資料とすることを目的として、有害大気汚染物質モニタリングと同日に同地点で、VOC 多成分調査として、約 110 物質の VOC の大気環境モニタリングを実施している。今回のモデル推計については、東京都の大気環境調査項目であり、かつ、PRTR 対象物質である VOCs 41 物質とした。41 物質のうち、18 物質は有害大気汚染物質モニタリングの調査項目、23 物質は VOC 多成分調査の調査項目である (表 4-1)。

表 4-1 に、モデル推計対象物質及びモデルに入力した分解速度並びに洗浄比をまとめた。

表 4-1 モデル推計対象物質及びモデルに入力した大気中分解速度並びに洗浄比

	物質名	大気中分解速度		洗浄比		物質名	大気中分解速度		洗浄比
		値	単位				値	単位	
1	アクリロニトリル	9.7.E-07	/s	1.3.E+02	22	シス-1,2-ジクロロエチレン	1.4.E-06	/s	6.0.E+00
2	アセトアルデヒド	8.7.E-06	/s	3.7.E+02	23	1,2-ジクロロプロパン	2.2.E-07	/s	6.6.E+00
3	エチルベンゼン	3.7.E-06	/s	3.1.E+00	24	1,3-ジクロロプロペン	1.1.E-05	/s	8.7.E+00
4	エチレンオキシド	3.8.E-08	/s	1.7.E+02	25	ジクロロベンゼン	1.7.E-08	/s	7.2.E+00
5	キシレン	9.4.E-06	/s	3.1.E+00	26	ジクロロメタン	7.5.E-08	/s	9.1.E+00
6	塩化ビニル	3.6.E-06	/s	8.6.E-01	27	スチレン	8.0.E-05	/s	8.9.E+00
7	HCFC-142b	—	/s	—	28	テトラクロロエチレン	8.5.E-06	/s	1.4.E+00
8	HCFC-22	—	/s	—	29	1,1,1-トリクロロエタン	6.0.E-09	/s	5.0.E+00
9	塩化アリル	1.1.E-05	/s	2.2.E+00	30	1,1,2-トリクロロエタン	9.8.E-08	/s	3.0.E+01
10	クロロベンゼン	3.9.E-07	/s	7.9.E+00	31	トリクロロエチレン	1.3.E-06	/s	2.5.E+00
11	クロロホルム	5.5.E-08	/s	7.6.E+00	32	トリクロロベンゼン	1.4.E-07	/s	8.1.E+00
12	クロロメタン	2.2.E-08	/s	2.8.E+00	33	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.6.E-05	/s	4.0.E+00
13	四塩化炭素	6.0.E-11	/s	8.9.E-01	34	1,3,5-トリメチルベンゼン	2.9.E-05	/s	2.8.E+00
14	1,2-ジクロロエタン	1.2.E-07	/s	2.1.E+01	35	トルエン	3.0.E-06	/s	3.7.E+00
15	塩化ビニリデン	5.8.E-06	/s	9.4.E-01	36	1,3-ブタジエン	5.4.E-05	/s	1.0.E-01
16	CFC-12	—	/s	—	37	臭化メチル	2.4.E-08	/s	2.5.E+00
17	CFC-113	—	/s	—	38	ノルマルーヘキサン	2.6.E-06	/s	1.4.E-02
18	CFC-114	—	/s	—	39	塩化ベンジル	1.6.E-06	/s	5.9.E+01
19	HCFC-123	—	/s	—	40	ベンゼン	6.20E-07	/s	4.4.E+00
20	HCFC-141b	—	/s	—	41	ホルムアルデヒド	4.80E-06	/s	7.3.E+04
21	HCFC-225	—	/s	—					

注) 表中の網掛け■は、東京都における有害大気汚染物質モニタリングとしての調査項目、
 その他は VOC 多成分調査の調査項目

4.2.2 モデル推計値の精度検証結果及び考察

図 4-1 に示した推計対象地点について、地点別かつ年度別に得られたモデル推計による年平均値と実測値の年平均値を比較し、実測値と推計値の差異の傾向を分類した。モデル推計値が実測値に比べて、①1/10 から 10 倍の範囲であるケースを概ね同等、②実測値の 1/10 未満になるケースを過小、③実測値の 10 倍以上になるケースを過大、④実測値が検出下限値未満のケースは、モデル推計値精度が判定困難であるとした (図 4-2)。検証に用いたデータ数は、有害大気汚染物質モニタリング調査項目では 1 物質あたり 45 データ (15 地点×平成 26 から 28 年度までの 3 年分の年平均値)、VOC 多成分調査項目では 1 物質あたり 39 データ (13 地点×平成 26 から 28 年度までの 3 年分の年平均値) である。

その結果、①概ね同等と判定された物質は 13 物質、②過小は 19 物質、③過大は 0 物質、④

判定困難は9物質であった。

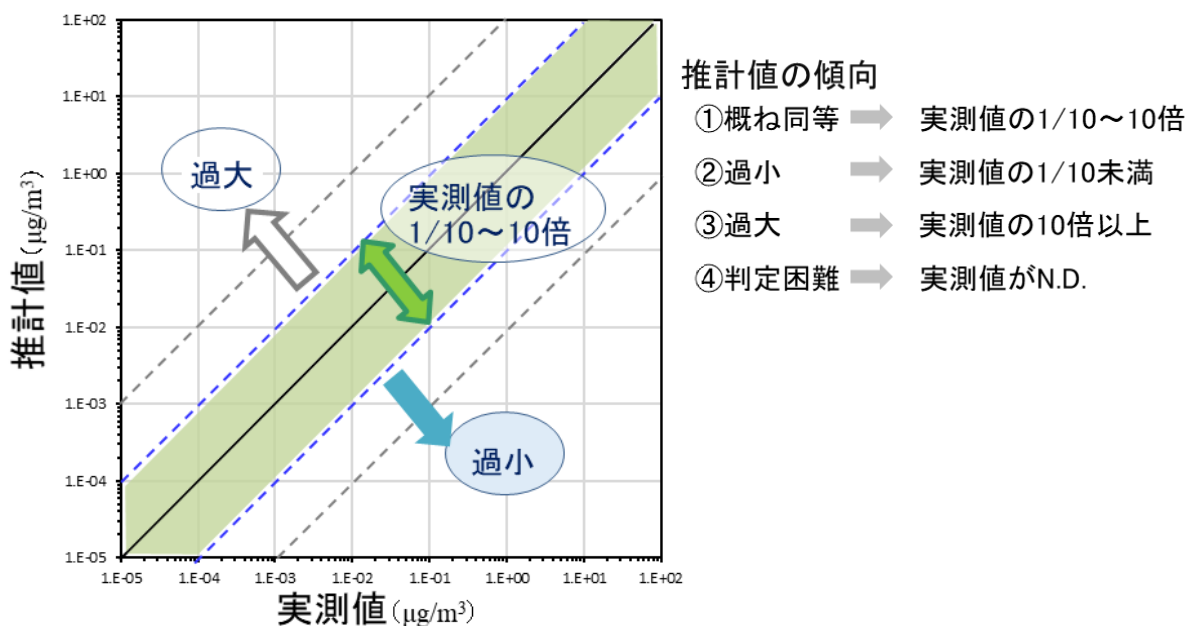


図 4-2 モデル推計値の精度検証方法

①概ね同等と判定された 13 物質は、(1)キシレン、(2)トルエン、(3)エチルベンゼン、(4)ジクロロベンゼン、(5)ヘキサン、(6)1,3,5-トリメチルベンゼン、(7)ベンゼン、(8)1,2,4-トリメチルベンゼン、(9)トリクロロエチレン、(10)ジクロロメタン、(11)スチレン、(12)1,3-ブタジエン、(13)テトラクロロエチレンであった。これら 13 物質すべてが、都内 PRTR 排出量上位 20 位以内の物質であった。このことから、PRTR 排出量の多い物質の多くは、PRTR データを活用した大気モデルによる濃度推計が可能であることが示唆された。物質ごとのモデル推計値の精度検証結果を図 4-4(1)~(13)に示した。

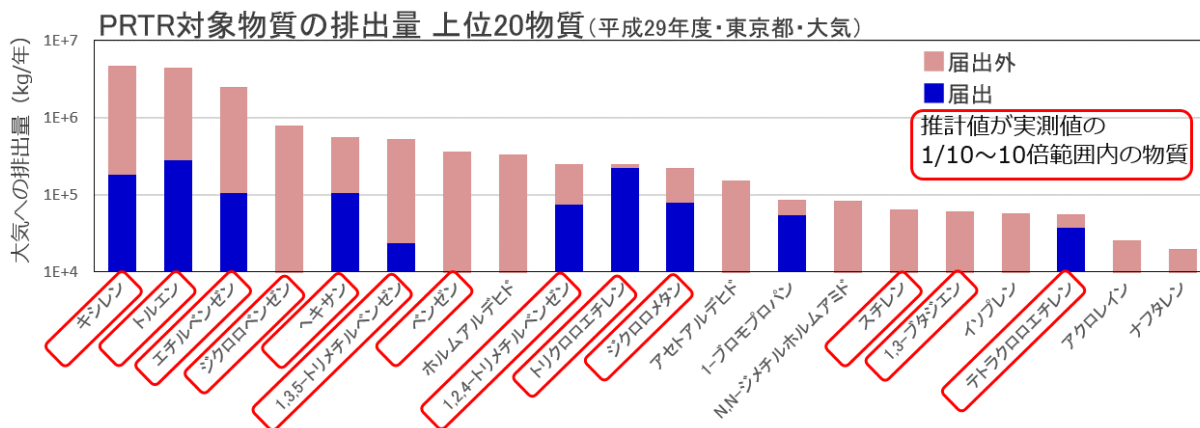
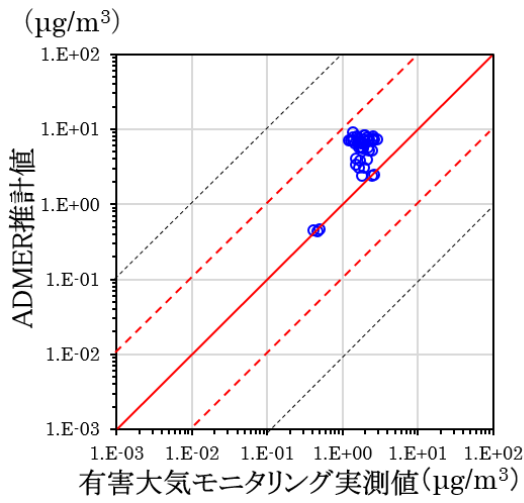
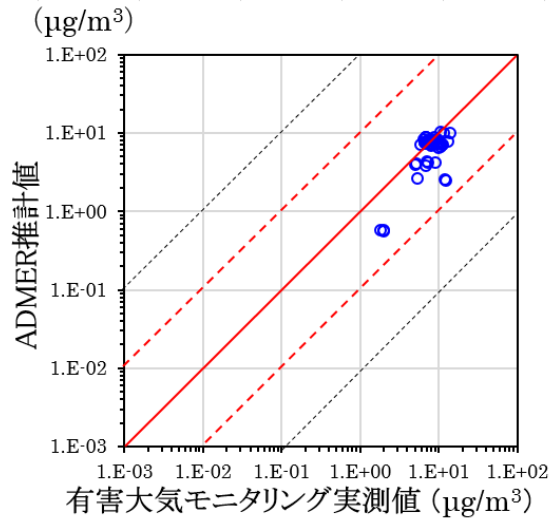


図 4-3 ①モデル推計値と実測値が概ね同等と判定された 13 物質の特徴
(対象 13 物質と PRTR 対象物質の排出量の関係)

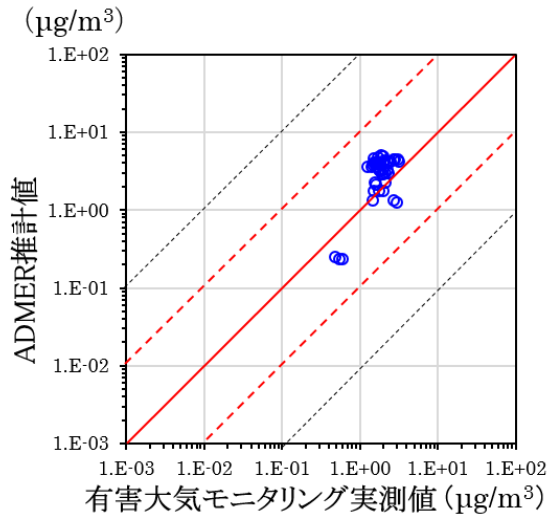
(1)キシレン



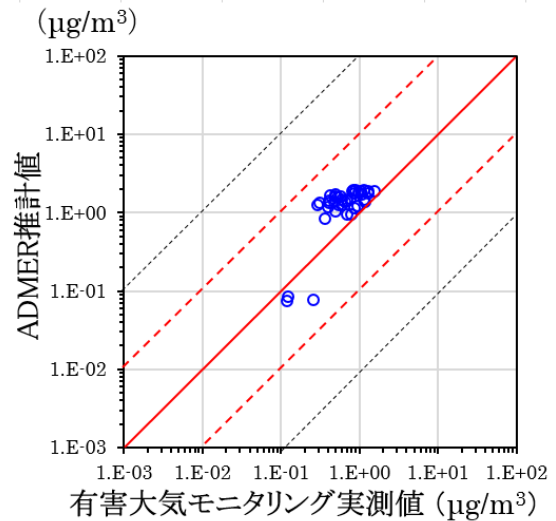
(2)トルエン



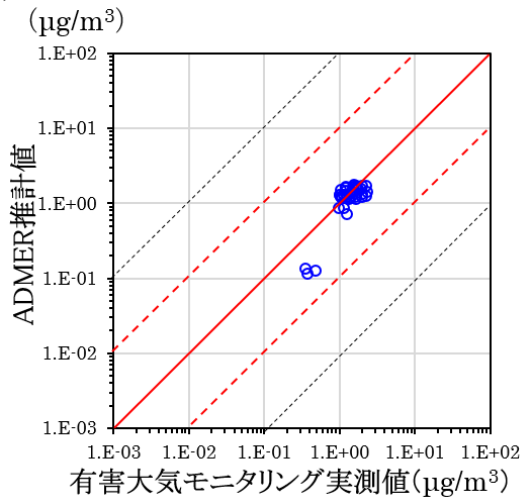
(3)エチルベンゼン



(4)ジクロロベンゼン



(5)ヘキサン



(6)1,3,5-トリメチルベンゼン

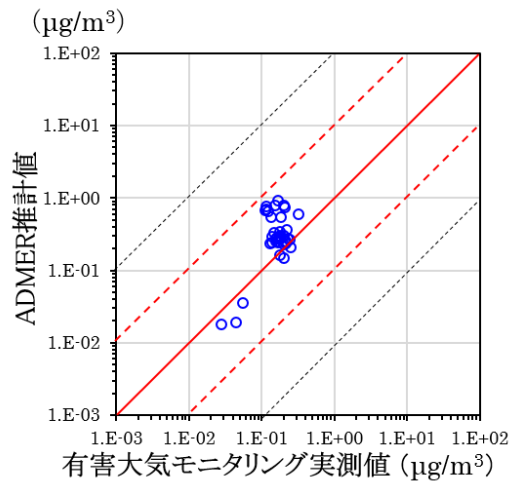
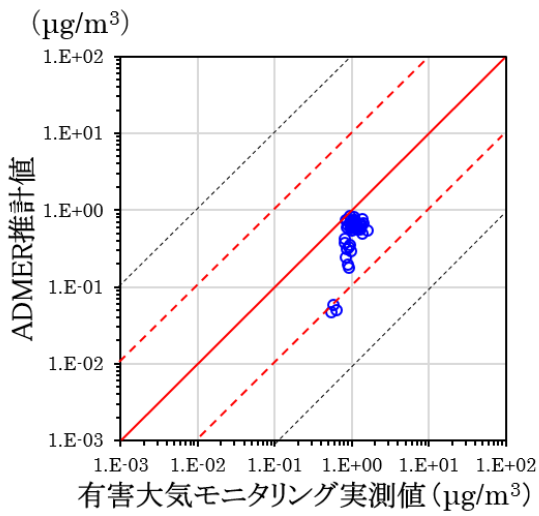
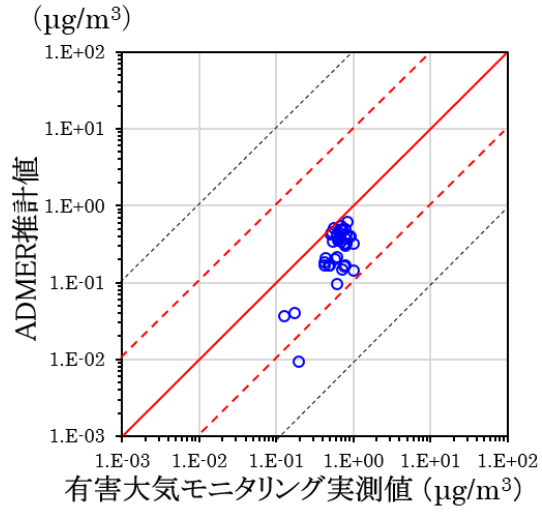


図 4-4 ①モデル推計値と実測値が概ね同等と評価された 13 物質の精度検証結果

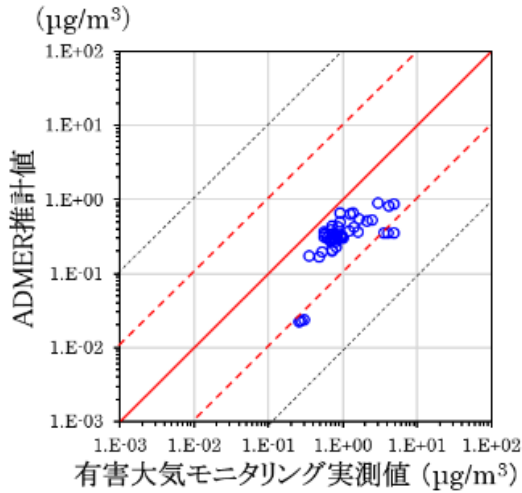
(7)ベンゼン



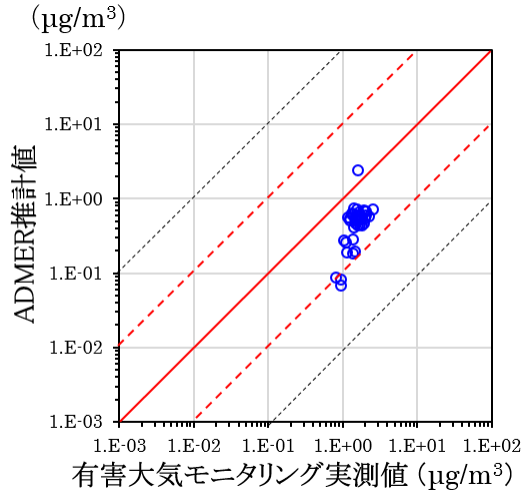
(8)1,2,4-トリメチルベンゼン



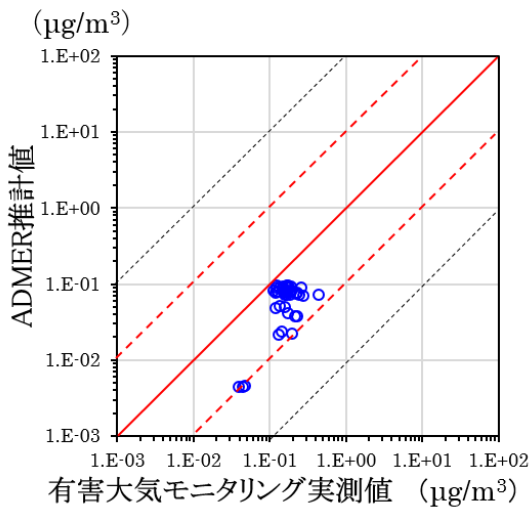
(9)トリクロロエチレン



(10)ジクロロメタン



(11)スチレン



(12)1,3-ブタジエン

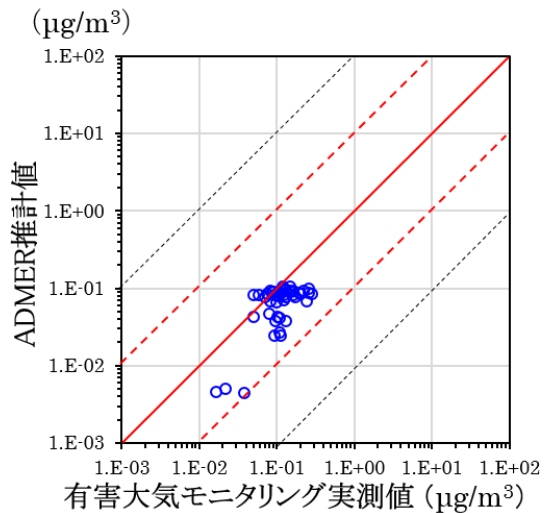


図 4-4 ①モデル推計値と実測値が概ね同等と評価された 13 物質の精度検証結果 (続き)

(13)テトラクロロエチレン

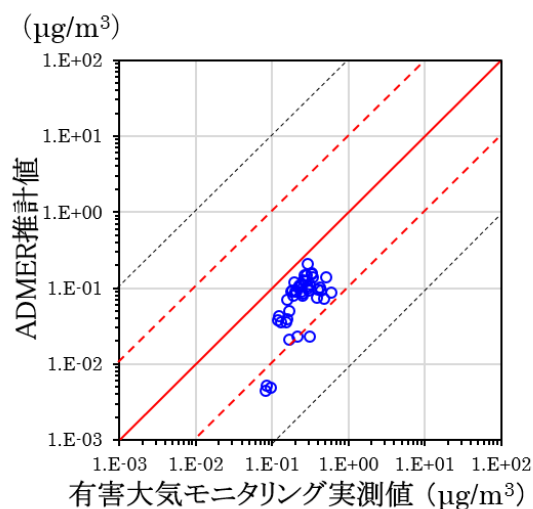


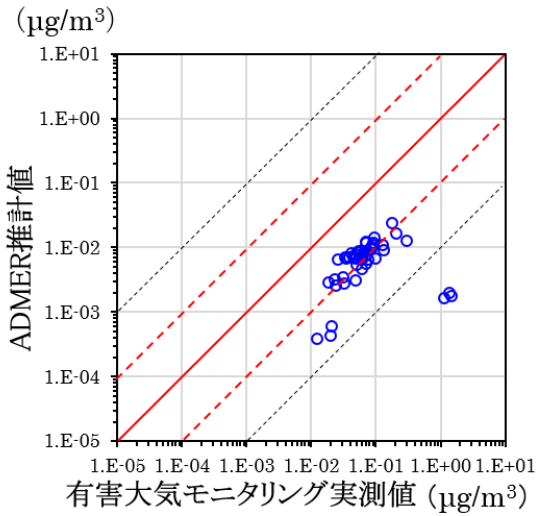
図 4-4 ①モデル推計値と実測値が概ね同等と評価された 13 物質の精度検証結果（続き）

②モデル推計値が実測値よりも 1/10 未満であり、過小と評価された物質は 19 物質あり、このうち、都内で排出のある物質は(1)アクリロニトリル、(2)アセトアルデヒド、(3)酸化エチレン、(4)クロロホルム、(5)ホルムアルデヒド、(6)1,2-ジクロロエタン、(7)臭化メチル、(8)CFC-12、(9)HCFC-22、(10)HCFC-141、(11)HCFC-142、(12)HCFC-225 の計 12 物質あり、都内で排出のない物質は、(13)四塩化炭素、(14)塩化ビニル、(15)1,2-ジクロロプロパン、(16)1,3-ジクロロプロペン、(17)クロロメタン、(18)CFC-113、(19)CFC-114 の 7 物質であった。物質ごとのモデル推計値の精度検証結果を図 4-5(1)~(19)に示した。

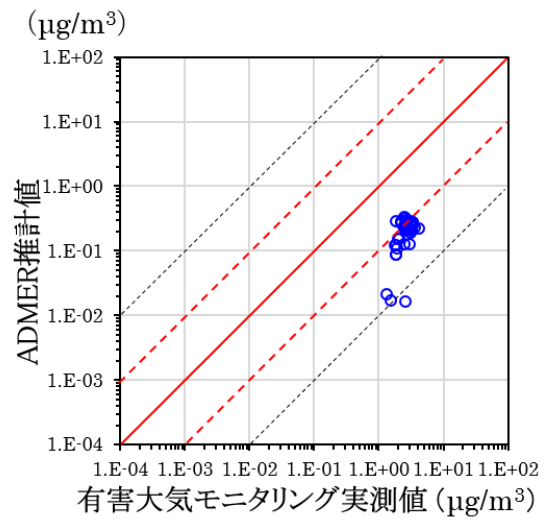
モデル推計値が過小となる原因としては、推計に用いる PRTR データでは未把握な発生源が考えられる他、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドでは大気中の反応による二次生成等の可能性が考えられた¹³⁾。また、大気中寿命の長いオゾン層破壊物質では、実測値が全地点でほぼ均一濃度を示しており、バックグラウンド濃度の考慮が必要と考えられた。

【都内で排出のある物質】

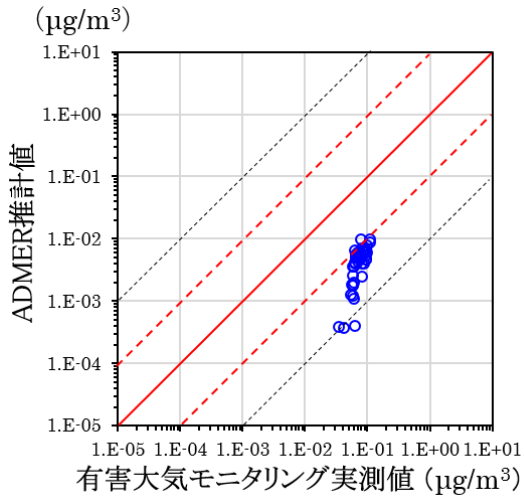
(1) アクリロニトリル



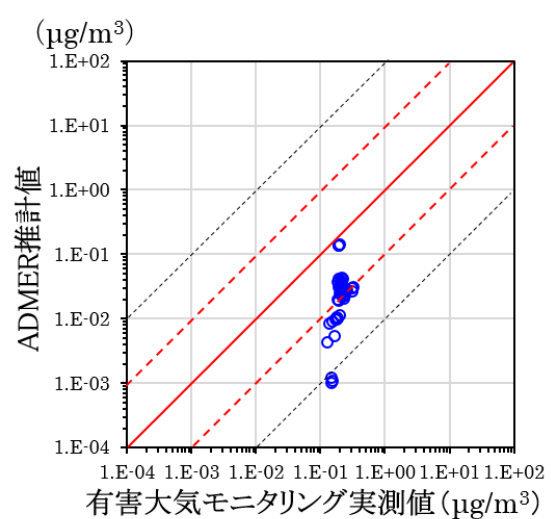
(2) アセトアルデヒド



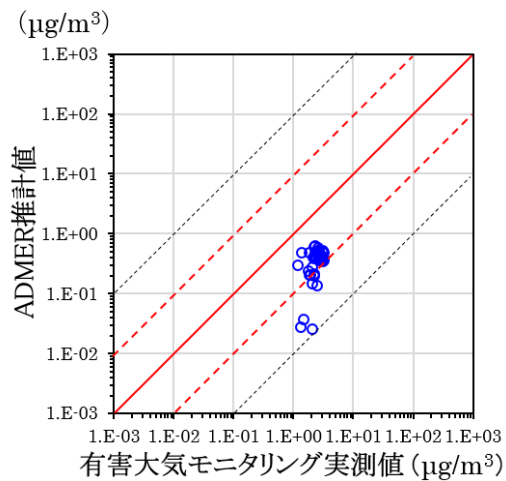
(3) 酸化エチレン



(4) クロロホルム



(5) ホルムアルデヒド



(6) 1,2-ジクロロエタン

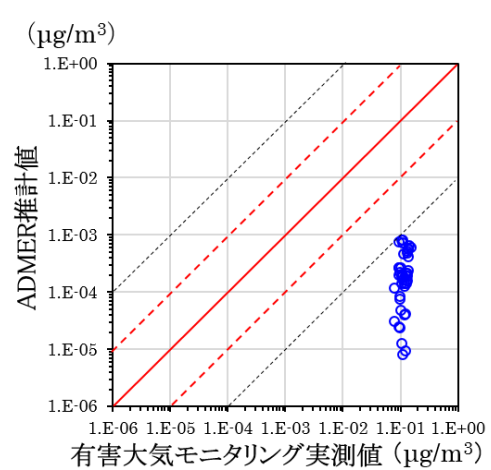
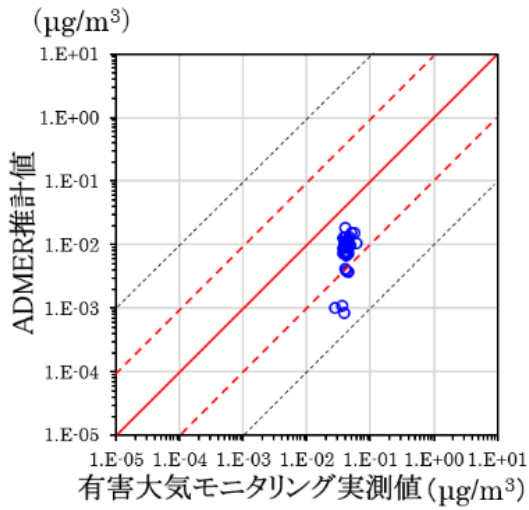


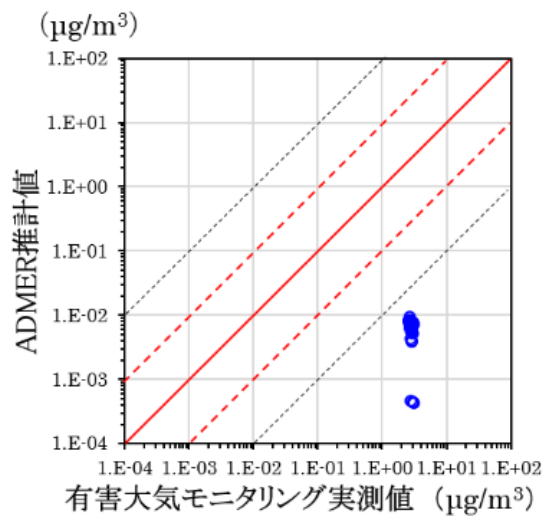
図 4-5 ②モデル推計値が実測値よりも過小と評価された 19 物質の精度検証結果

【都内で排出のある物質】

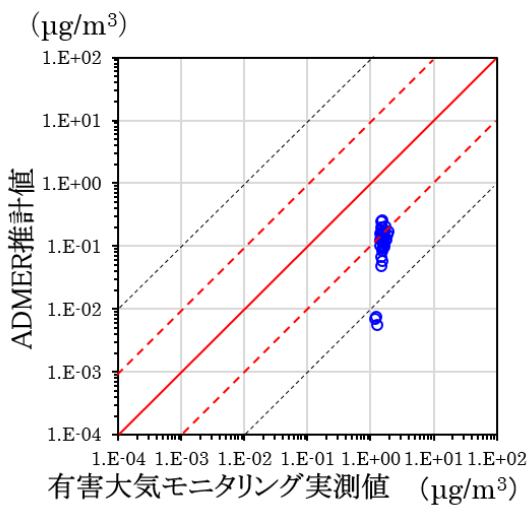
(7) 臭化メチル



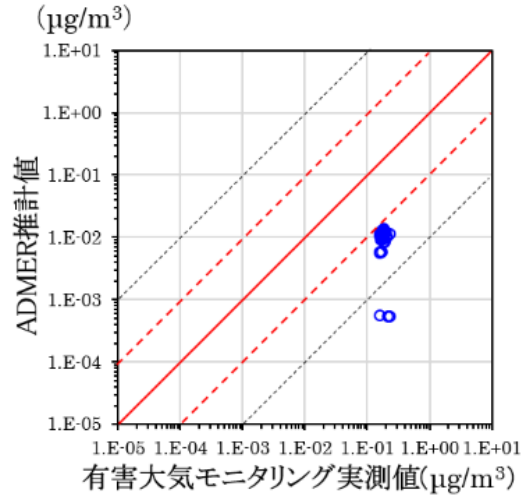
(8) CFC-12



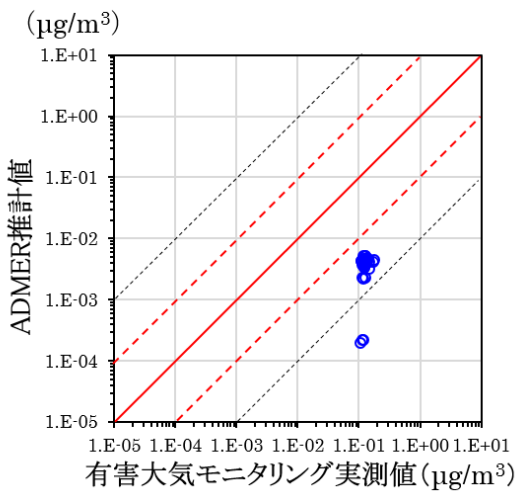
(9) HCFC-22



(10) HCFC-141



(11) HCFC-142



(12) HCFC-225

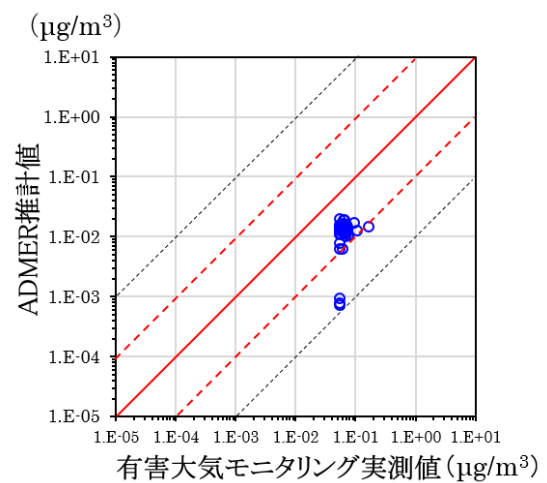
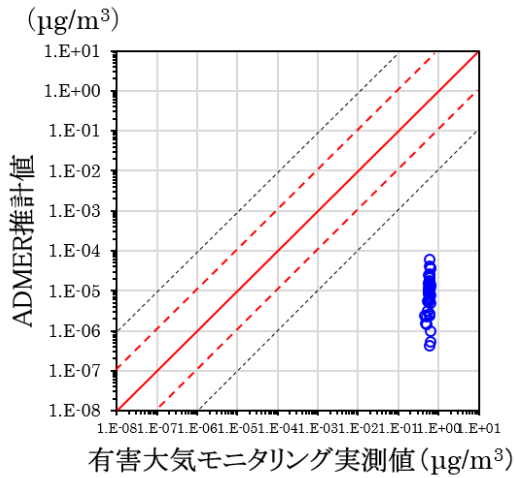


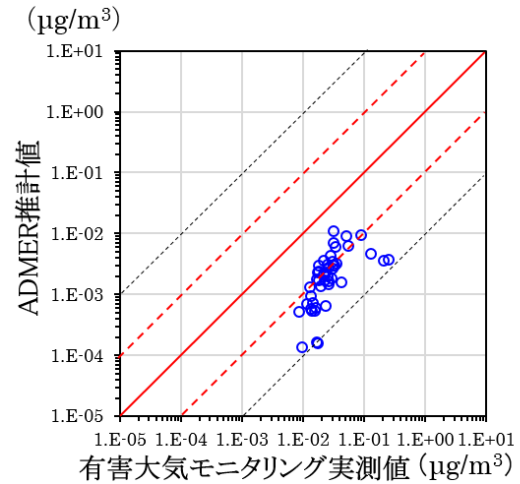
図 4-5 ②モデル推計値が実測値よりも過小と評価された 19 物質の精度検証結果 (続き)

【都内で排出のない物質】

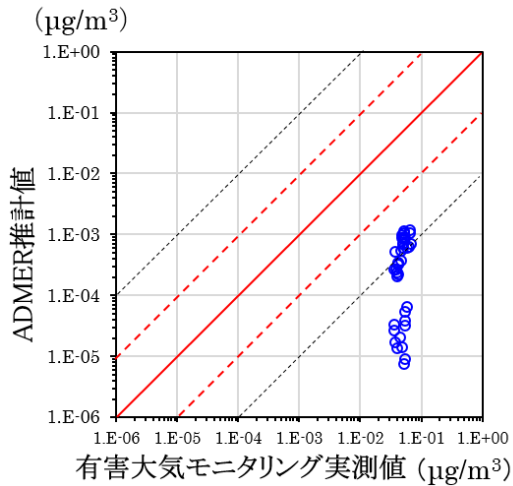
(13) 四塩化炭素



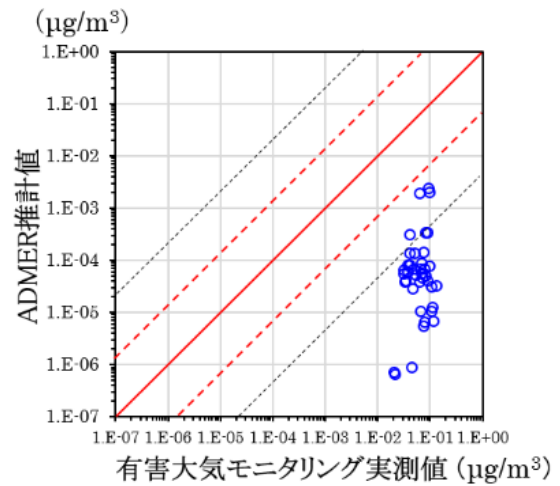
(14) 塩化ビニル



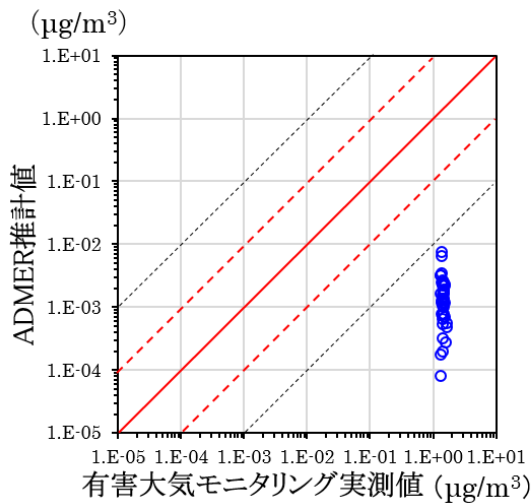
(15) 1,2-ジクロロプロパン



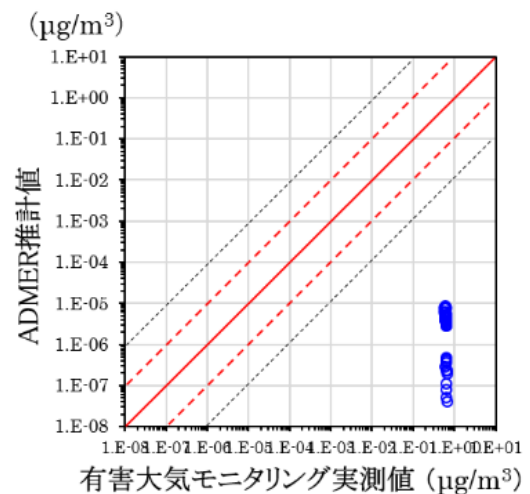
(16) 1,3-ジクロロプロペン



(17)クロロメタン



(18) CFC-113



(19) CFC-114 : モデル推計値は $0\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

図 4-5 ②モデル推計値が実測値よりも過小と評価された 19 物質の精度検証結果 (続き)

今回、③モデル推計値が実測値よりも過大となった物質は無かった。

④モニタリング結果の多くが検出下限値未満(N.D.)で判定困難となった物質は9物質あり、(1)塩化アリル、(2)クロロベンゼン、(3)1,1-ジクロロエチレン、(4)シス-1,2-ジクロロエチレン、(5)HCFC-123、(6)1,1,1-トリクロロエタン、(7)1,1,2-トリクロロエタン、(8)トリクロロベンゼン、(9)塩化ベンジルであった。さらなる情報収集が必要であると考えられる。

4.3 PRTR データを用いた大気濃度モデル推計値の補正方法の検討

前章でモデル推計値が実測値よりも過小となる原因の一つとして、バックグラウンド濃度の考慮が必要と考えられたため、バックグラウンド濃度を把握し、モデル推計値を補正・検証を行うこととした。

4.3.1 大気中化学物質のバックグラウンド濃度の調査方法

調査地点は、東京都小笠原村父島にある国設小笠原酸性雨離島局とした。小笠原は東西南北の約 1000 km以内に都市が存在しない海洋島のため、国内外を含めた周辺の都市活動の影響を受けにくい場所に位置している(図 4-6)。父島島内においても、PRTR 届出事業所はごみ処理施設と発電所の2件のみであることや小笠原村への定期的な交通機関は、東京(竹芝)ー父島を結ぶ船のみで年間 60 往復程度の運行しかないことから、大陸や都市での人為活動による影響を受けないため、半球規模のバックグラウンド濃度の測定に最適な地点である。



図 4-6 バックグラウンド調査地点図

調査は、2020年7月3日から9日に行った。このうち、サンプリングは7月3日～6日と7月6日～9日の2回に分けて採取した。

調査項目は、モデル推計を実施した41物質のうち、塩化ベンジル、ジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼンを除いた38物質とした。

試料採取及び分析方法は、第3章の3.2.3及び3.2.4で述べたとおり、①キャニスター容器採取-GC/FID/MS分析、②固相捕集(BPE-DNPH)-LC/DAD/MS、③固相捕集(HBr/Carbon)-GC/MS分析を用いた。

4.3.2 バックグラウンド調査結果

2020年7月3日～6日と7月6日～9日に小笠原で採取した2試料の平均値をのバックグラウンド濃度とし表4-2へ示した。調査の結果、検出下限値未満の物質は18物質であった。

このうち、都市域でも検出されない物質は、塩化アリル、クロロベンゼン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、HCFC-123、HCFC-225の8物質であった。

都市域で検出されるが、小笠原で検出されない物質は、アクリロニトリル、塩化ビニル、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ブタジエン、スチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロペン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンの10物質であった。トリメチルベンゼンは石油化学製品に、トリクロロエチレンは洗浄剤として幅広く用いられるため、都内PRTR排出量上位物質であり、都内大気環境調査では検出される物質であるが、小笠原には発生源が存在しないために不検出となったことが考えられた。

小笠原で検出された物質は、20物質あり、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、酸化エチレン、CFC-12、CFC-113、CFC-114、HCFC-22、HCFC-142、HCFC-141、四塩化炭素、クロロメタン、ジクロロメタン、臭化メチル、クロロホルム、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、ヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンであった。

表 4-2 小笠原における大気環境中の化学物質濃度（バックグラウンド濃度）

単位：μg/m³

No	物質名	モデル推計値の精度	検出下限	小笠原	檜原 ¹⁾	一般局 ¹⁾
1	ベンゼン	①概ね同等	0.03	0.41	0.59	1.03
2	ジクロロメタン	①概ね同等	0.03	0.23	0.90	1.59
3	トリクロロエチレン	①概ね同等	0.04	<0.04	0.28	1.39
4	テトラクロロエチレン	①概ね同等	0.05	<0.05	0.09	0.26
5	1,3-ブタジエン	①概ね同等	0.007	<0.007	0.03	0.12
6	スチレン	①概ね同等	0.04	<0.04	0.04	0.17
7	ヘキサン	①概ね同等	0.02	0.35	0.40	1.41
8	トルエン	①概ね同等	0.07	1.82	1.95	8.47
9	キシレン	①概ね同等	0.04	0.24	0.46	1.86
10	エチルベンゼン	①概ね同等	0.03	0.10	0.54	1.96
11	1,2,4-トリメチルベンゼン	①概ね同等	0.1	<0.1	0.16	0.65
12	1,3,5-トリメチルベンゼン	①概ね同等	0.08	<0.08	0.04	0.17
13	ホルムアルデヒド	②過小	0.005	1.14	1.62	2.45
14	アセトアルデヒド	②過小	0.03	0.23	1.81	2.62
15	酸化エチレン	②過小	0.001	0.02	0.05	0.08
16	塩化ビニル	②過小	0.02	<0.02	0.01	0.03
17	クロロメタン	②過小	0.02	1.26	1.36	1.44
18	1,2-ジクロロエタン	②過小	0.02	0.05	0.11	0.11
19	1,2-ジクロロプロパン	②過小	0.03	<0.03	0.05	0.05
20	1,3-ジクロロプロペン	②過小	0.03	<0.03	<0.02	0.71
21	クロロホルム	②過小	0.03	0.07	0.15	0.21
22	四塩化炭素	②過小	0.03	0.52	0.62	0.58
23	臭化メチル	②過小	0.03	0.04	0.03	0.04
24	アクリロニトリル	②過小	0.02	<0.02	0.02	0.18
25	CFC-12	②過小	0.02	2.44	2.94	2.77
26	CFC-113	②過小	0.04	0.49	0.66	0.61
27	CFC-114	②過小	0.04	0.08	0.12	0.11
28	HCFC-22	②過小	0.02	0.82	1.23	1.56
29	HCFC-141	②過小	0.01	0.12	0.20	0.18
30	HCFC-142	②過小	0.01	0.07	0.11	0.13
31	HCFC-225	②過小	0.07	<0.07	<0.05	<0.05
32	塩化アリル	④判定困難	0.02	<0.02	<0.05	<0.05
33	1,1-ジクロロエチレン	④判定困難	0.007	<0.01	<0.04	<0.04
34	1,2-ジクロロエチレン	④判定困難	0.01	<0.02	<0.02	<0.02
35	1,1,2-トリクロロエタン	④判定困難	0.08	<0.08	<0.02	<0.02
36	1,1,1-トリクロロエタン	④判定困難	0.02	<0.02	<0.04	<0.04
37	クロロベンゼン	④判定困難	0.04	<0.04	<0.02	<0.02
38	HCFC-123	④判定困難	0.05	<0.05	<0.06	<0.06

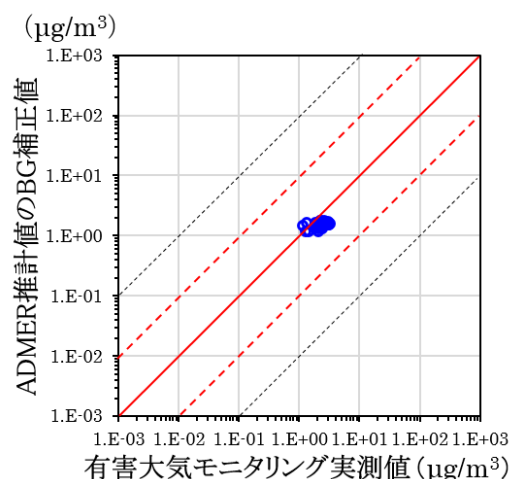
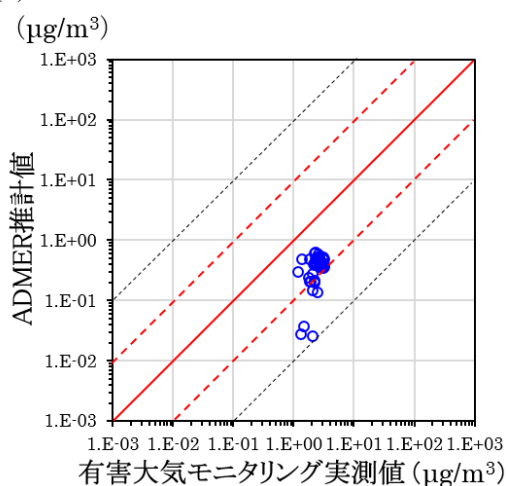
1) 東京都環境局「有害大気汚染物質モニタリング調査報告書」の平成 26～28 年度の平均値を用いた。「檜原」は東京都の有害大気汚染物質モニタリングにおけるバックグラウンド、「一般局」は一般環境大気測定局の平均値である。調査地点の場所は、図 4-1 に示した。

4.3.3 バックグラウンド濃度を用いた大気拡散モデル推計値の補正効果

小笠原で検出された大気濃度をバックグラウンド値とし、大気拡散モデルによる推計値にバックグラウンド値を加算した際の補正推計値を検証した。

モデル推計値が過小であった 19 物質のうち、バックグラウンド濃度が得られた(1)ホルムアルデヒド、(2)アセトアルデヒド、(3)酸化エチレン、(4)クロロメタン、(5)1,2-ジクロロエタン、(6)クロロホルム、(7)四塩化炭素、(8)臭化メチル、(9)CFC-12、(10)CFC-113、(11)CFC-114、(12)HCFC-22、(13)HCFC-141、(14)HCFC-142 の 14 物質は、BG 値で補正することにより、14 物質すべてにおいて実測値と概ね同等へ補正されることが示された。ただし、アセトアルデヒドについては、実測値と概ね同等へ補正されるものの、モデル推計値が過小傾向にあることから、バックグラウンド濃度だけでなく、大気中の二次生成の影響等、他の要因による補正も検討する必要があると考えられた。

(1) ホルムアルデヒド



(2) アセトアルデヒド

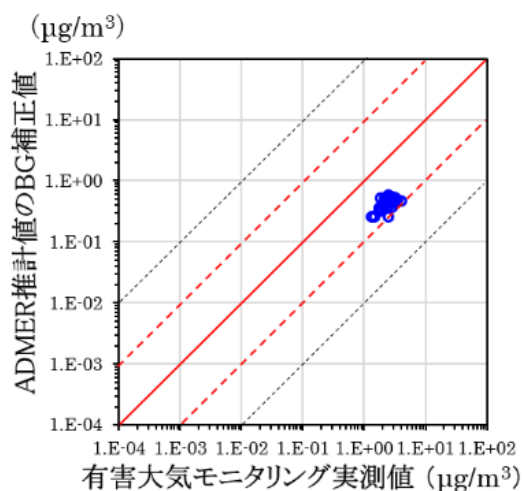
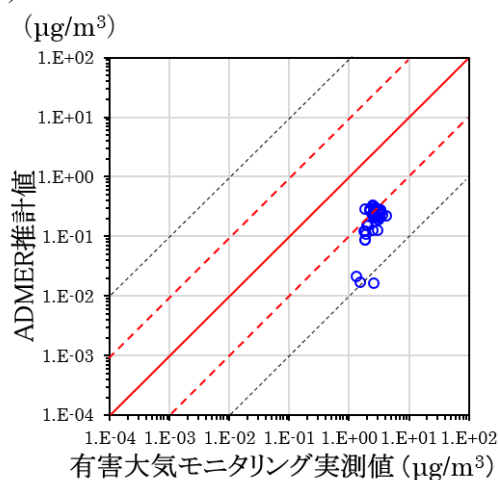
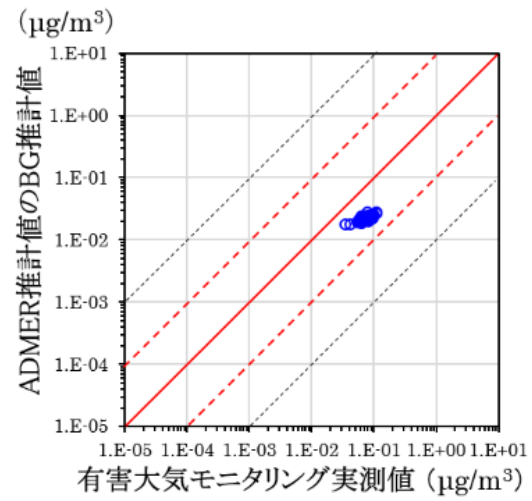
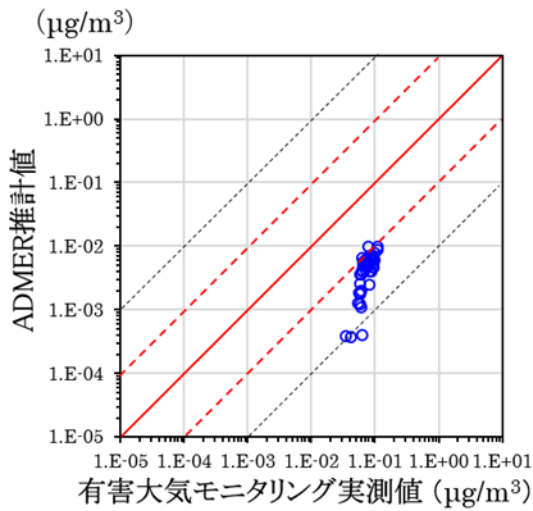


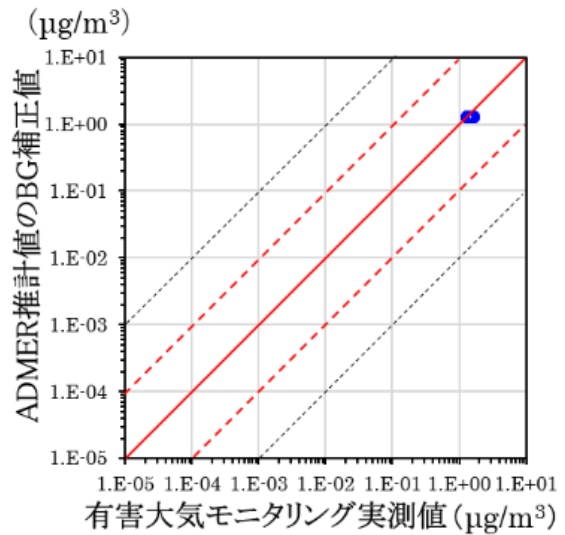
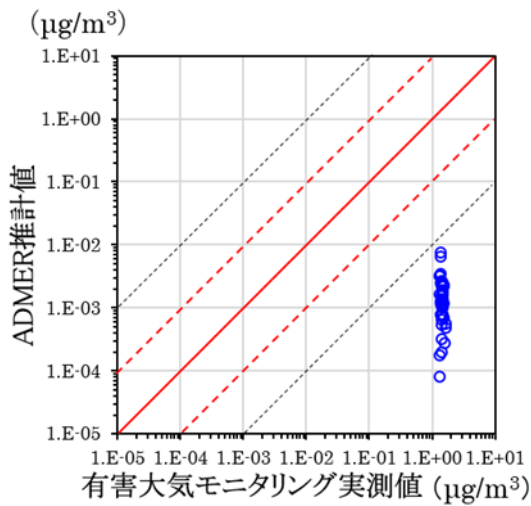
図 4-7 モデル推計値が過小であった 24 物質のバックグラウンド濃度による補正

* グラフ左が補正前、右が補正後

(3) 酸化エチレン



(4) クロロメタン



(5) 1,2-ジクロロエタン

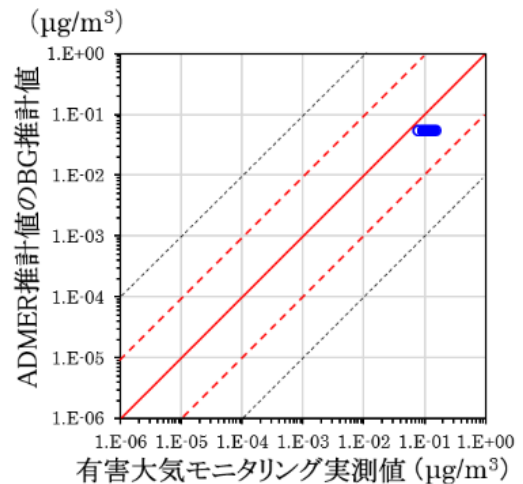
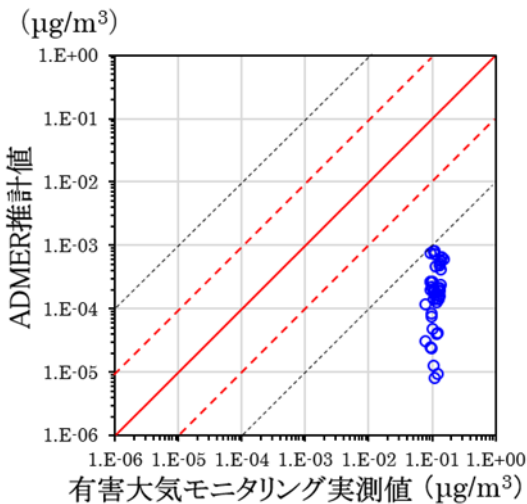
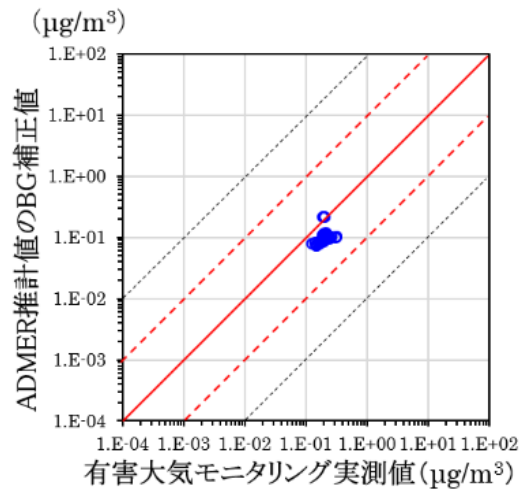
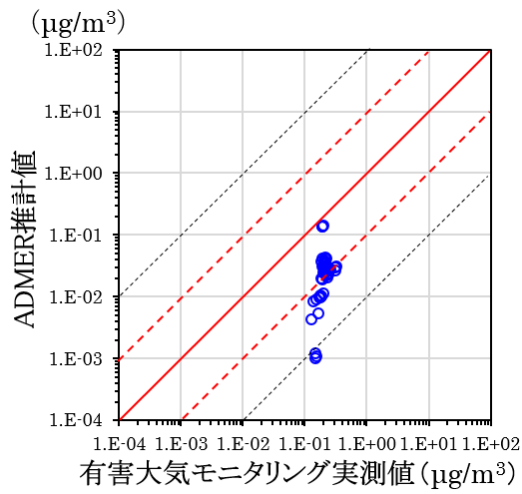


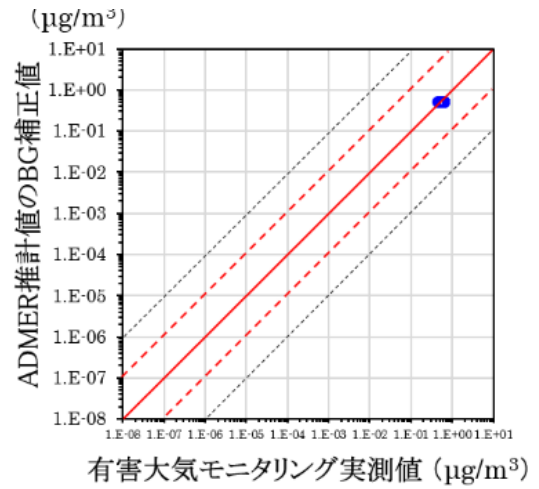
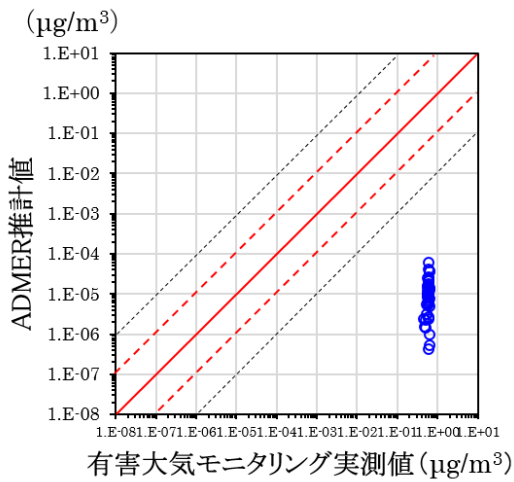
図 4-7 モデル推計値が過小であった 24 物質のバックグラウンド濃度による補正 (続き)

* グラフ左が補正前、右が補正後

(6) クロロホルム



(7) 四塩化炭素



(8) 臭化メチル

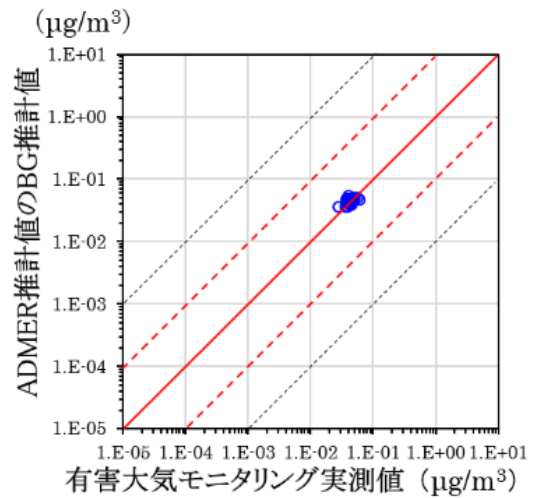
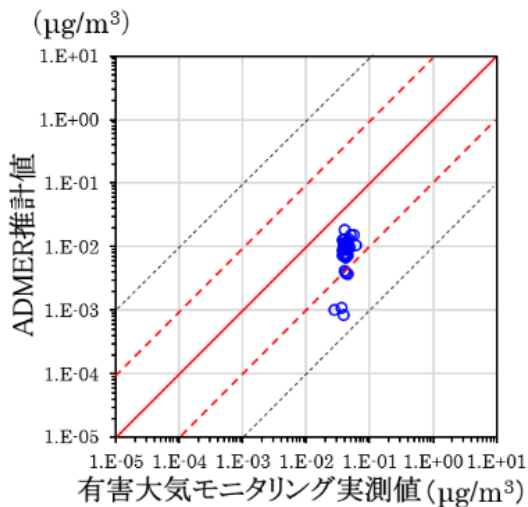
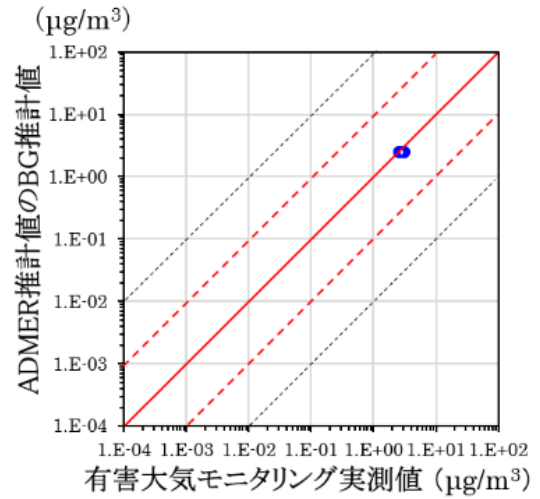
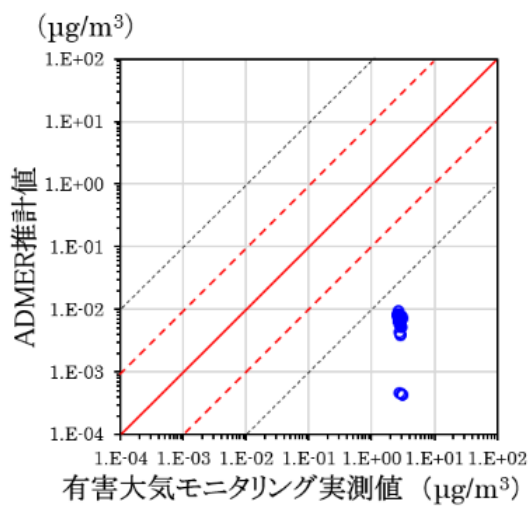


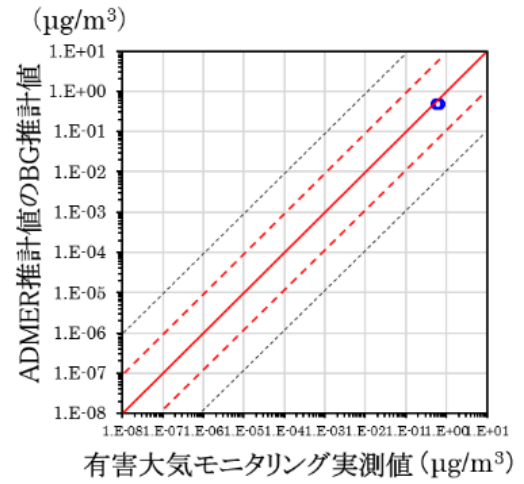
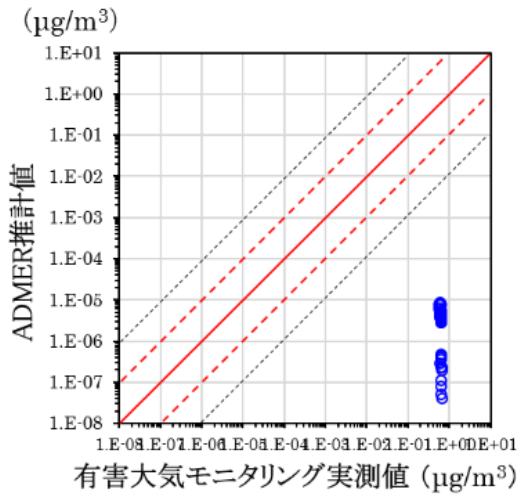
図 4-7 モデル推計値が過小であった 24 物質のバックグラウンド濃度による補正 (続き)

* グラフ左が補正前、右が補正後

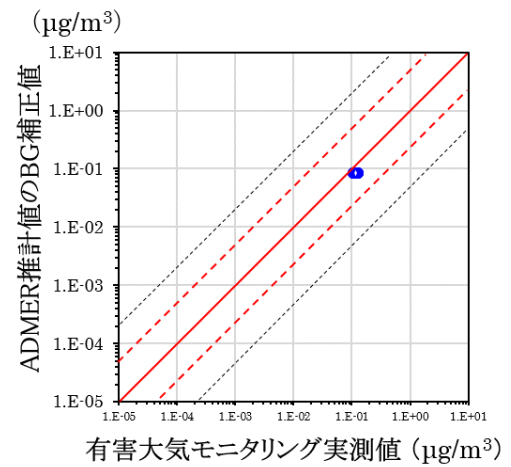
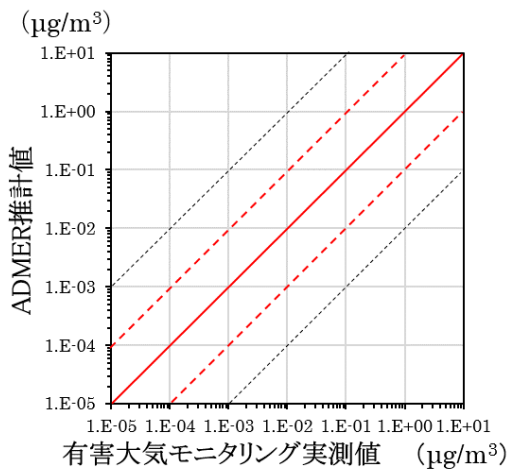
(9)CFC-12



(10)CFC-113



(11)CFC-114

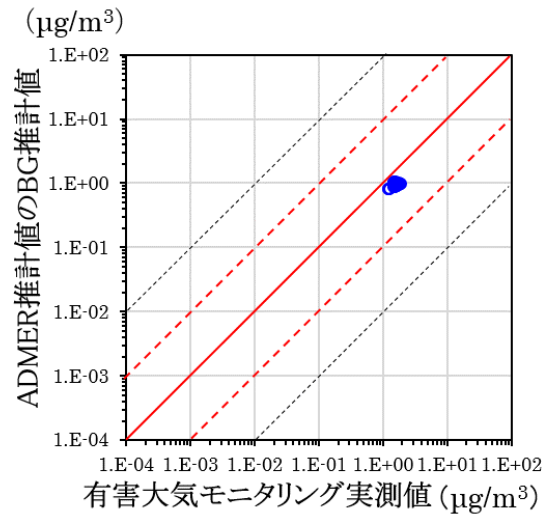
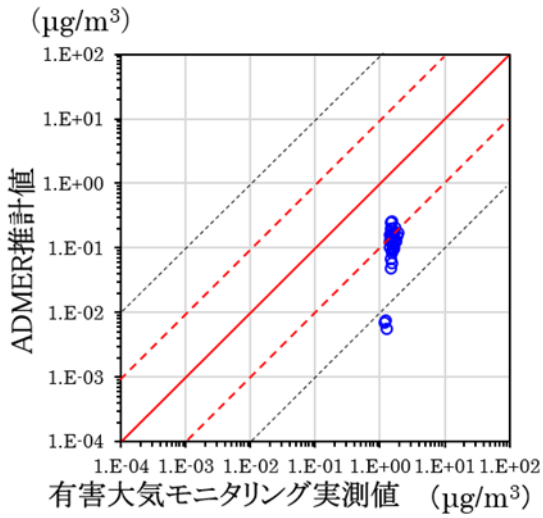


モデル推計値は $0\mu\text{g}/\text{m}^3$

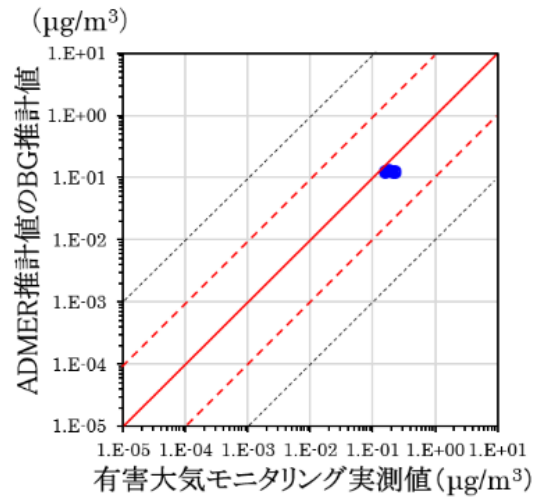
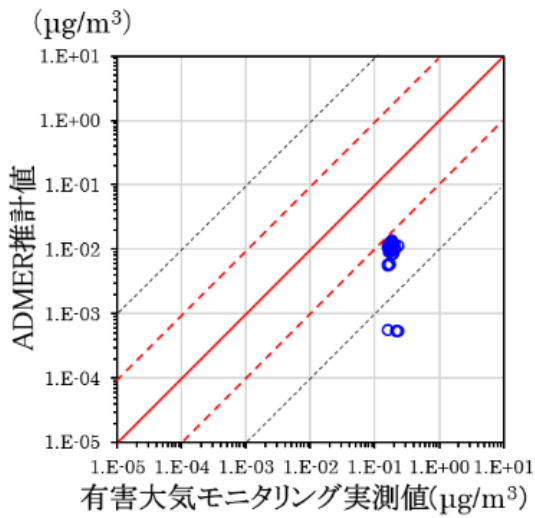
図 4-7 モデル推計値が過小であった 24 物質のバックグラウンド濃度による補正 (続き)

* グラフ左が補正前、右が補正後

(12)HCFC-22



(13)HCFC-141



(14) HCFC-142

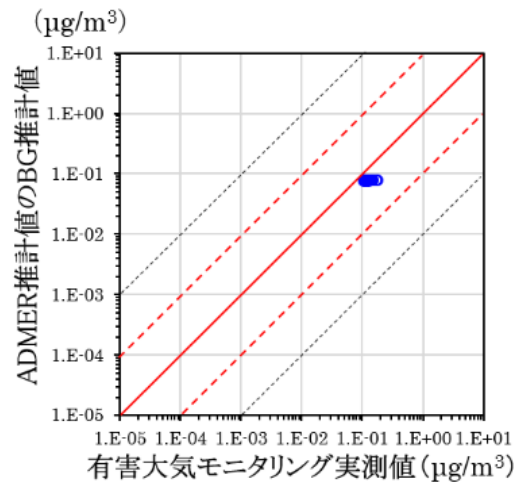
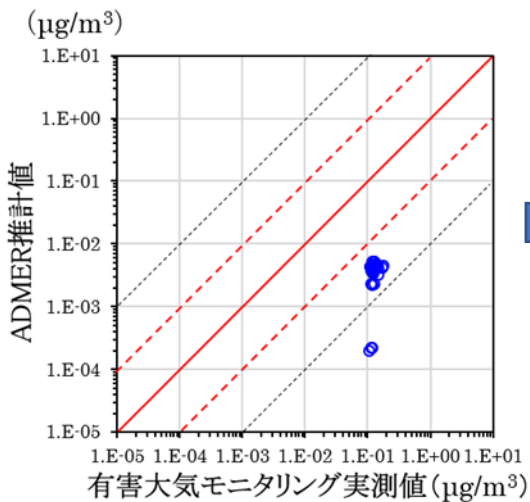


図 4-7 モデル推計値が過小であった 24 物質のバックグラウンド濃度による補正 (続き)

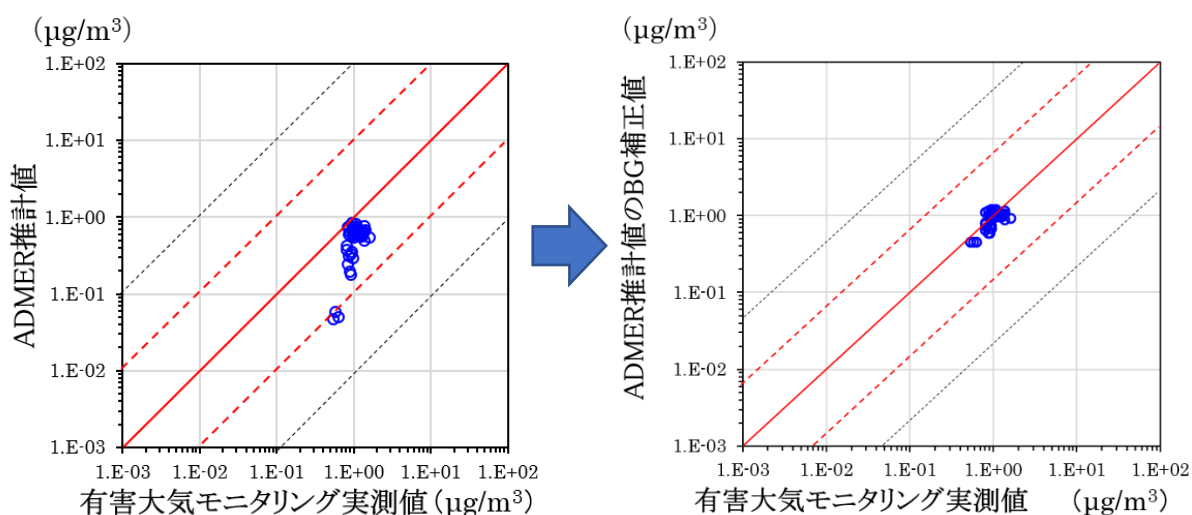
* グラフ左が補正前、右が補正後

また、モデル推計値が実測値と概ね同等である物質のうち、バックグラウンド濃度が得られた(1)ベンゼン、(2)ジクロロメタン、(3)ヘキサン、(4)トルエン、(5)キシレン、(6)エチルベンゼンについても、バックグラウンド補正による効果を確認した。

その結果、ベンゼン、ジクロロメタン、ヘキサン、トルエンの4物質は、バックグラウンド濃度で補正することにより、推計精度がさらに向上した。

一方、キシレンとエチルベンゼンは、バックグラウンド濃度で補正することにより、モデル推計値がやや過大となった。小笠原の調査結果に地域汚染の濃度が加算されている他、補正前の段階で、既に過大よりであることから、PRTR 排出量データが過大であることが考えられた。

(1)ベンゼン



(2)ジクロロメタン

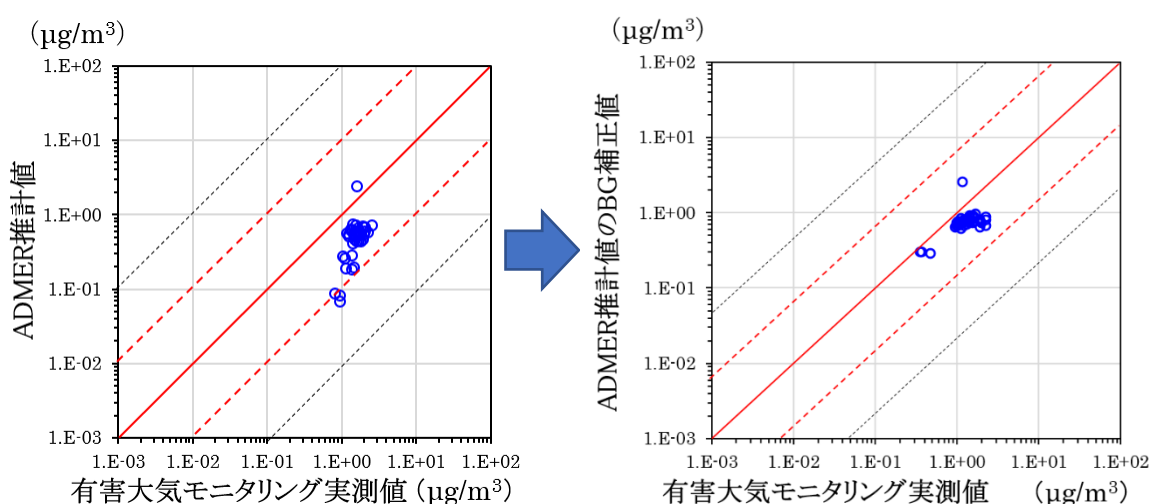
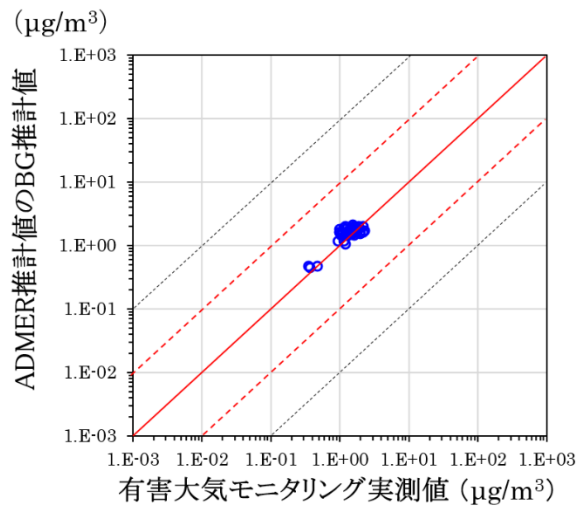
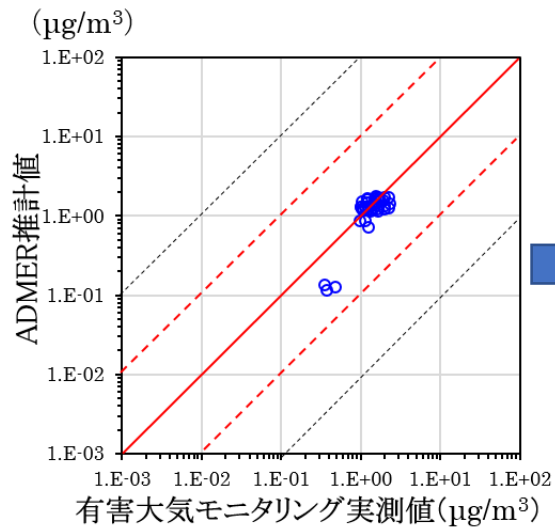


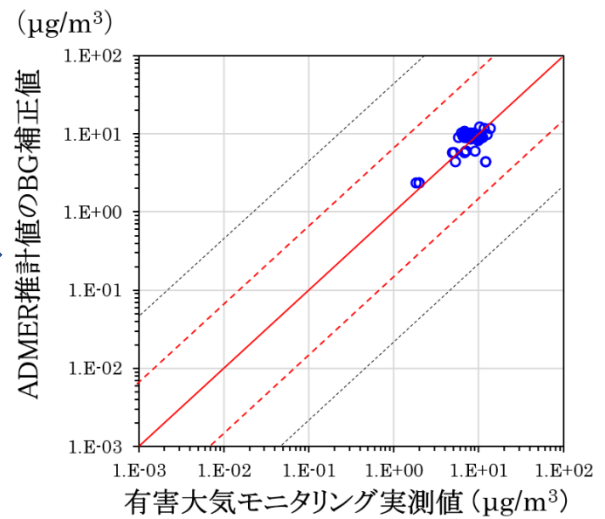
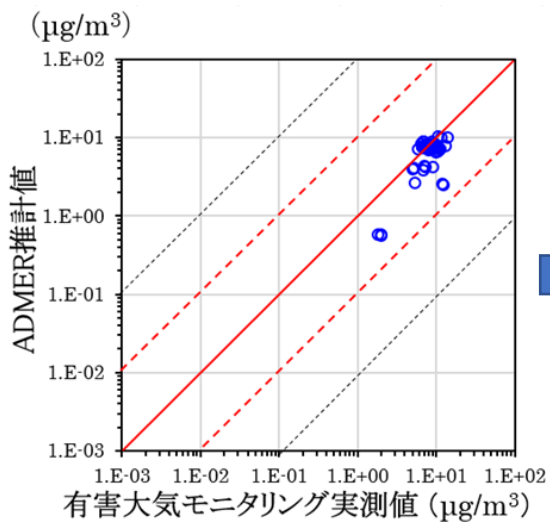
図 4-8 モデル推計値と実測値が概ね同等の 6 物質のバックグラウンド濃度補正による効果

* グラフ左が補正前、右が補正後

(3)ヘキサン



(4)トルエン



(5)キシレン

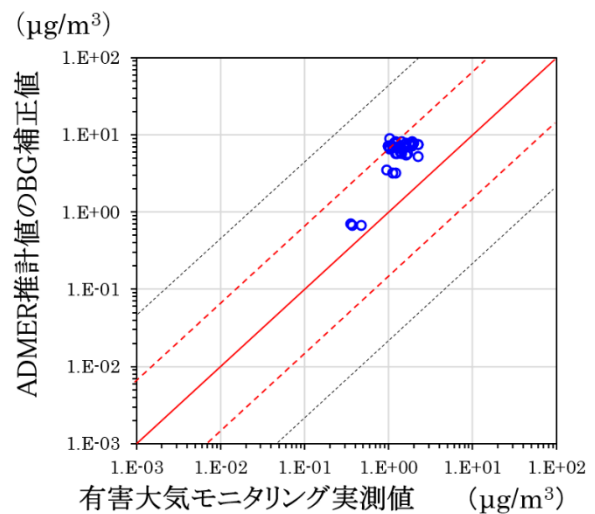
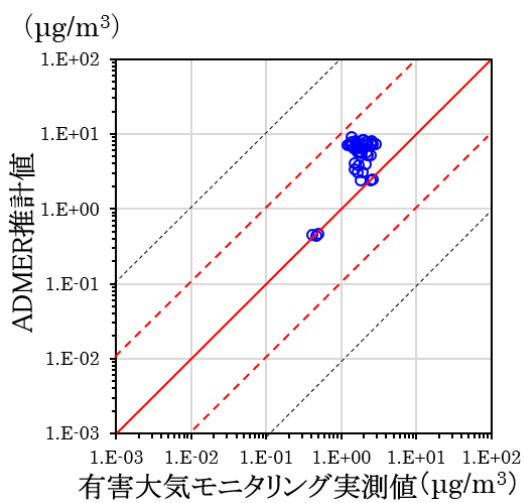


図 4-8 モデル推計値と実測値が概ね同等の 6 物質のバックグラウンド濃度補正による効果

* グラフ左が補正前、右が補正後

(6) エチルベンゼン

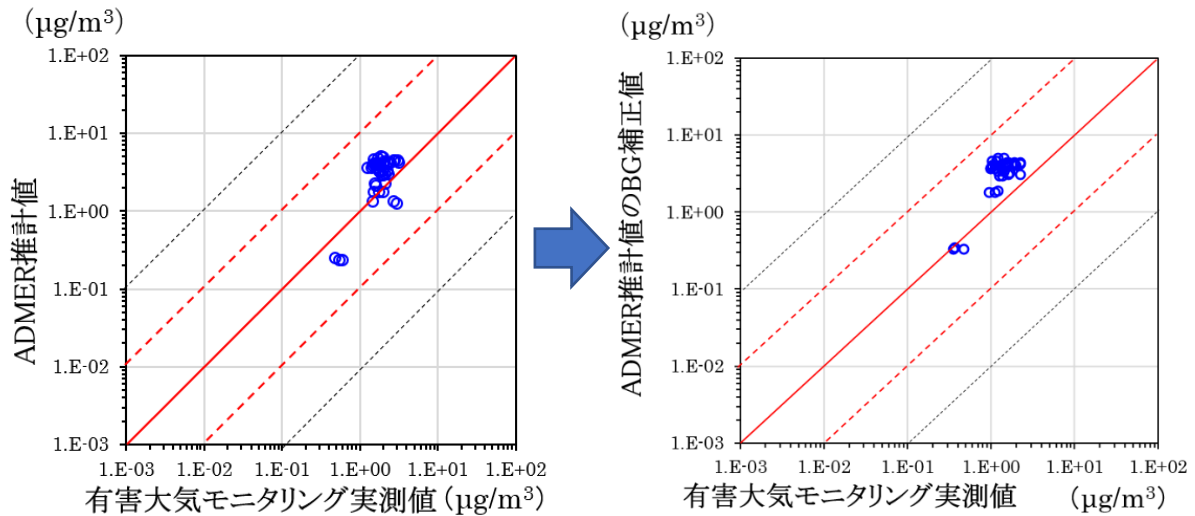


図 4-8 モデル推計値と実測値が概ね同等の 6 物質のバックグラウンド濃度補正による効果

* グラフ左が補正前、右が補正後

4.4 PRTR データ届出排出量等の精度検証

4.2 及び 4.3 においてモデル推計値が、実測値よりも過小及びやや過大となることについて、東京都内における化学物質の排出源カテゴリ別の大気排出量の推移と大気環境濃度の長期変動を比較し、モデル推計に用いる化学物質排出量データの精度について考察した。

4.4.1 化学物質の排出量データ及び環境モニタリングデータの推移の解析方法

(1) 使用データ

東京都内の化学物質排出量データとして、PRTR 制度による届出事業者からの届出データ²⁴⁾、環境省及び経済産業省において推計した届出対象外の排出量データ¹⁸⁾、東京都の「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例」(環境確保条例)の化学物質適正管理制度に基づく事業所からの報告データ²⁵⁾、東京都の有害大気汚染物質モニタリングデータ²⁶⁾を用いた。

ここで、化学物質適正管理制度とは、環境確保条例で規定する都内工場・指定作業場のうち、適正管理化学物質を年間 100kg 以上取り扱う事業所に使用量等の報告などを義務付けた東京都独自の制度である。適正管理化学物質は、性状及び使用状況から特に適正な管理が必要とされる 59 物質(表 4-3)とし、このうち 44 物質は化管法の第 1 種指定化学物質であり、その他にアセトン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル等 15 物質が指定されている。

表 4-3 東京都「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例」に基づく適正管理化学物質

No.	物質名	化管法 第1種指定 化合物	No.	物質名	化管法 第1種指 定化合物
1	アクロレイン	○	30	水銀及びその化合物	○
2	アセトン		31	スチレン	○
3	イソアミルアルコール		32	セレン及びその化合物	○
4	イソプロピルアルコール		33	チウラム	○
5	エチレン		34	チオベンカルブ	○
6	塩化スルホン酸		35	テトラクロロエチレン	○
7	塩化ビニールモノマー	○	36	1,1,1-トリクロロエタン	○
8	塩酸		37	1,1,2-トリクロロエタン	○
9	塩素		38	トリクロロエチレン	○
10	カドミウム及びその化合物	○	39	トルエン	○
11	キシレン	○	40	鉛及びその化合物	○
12	クロム及び三価クロム化合物	○	41	ニッケル	○
13	六価クロム化合物	○	42	ニッケル化合物	○
14	クロルピクリン	○	43	二硫化炭素	○
15	クロロホルム	○	44	砒素及びその無機化合物	○
16	酢酸エチル		45	ポリ塩化ビフェニル	○
17	酢酸ブチル		46	ピリジン	○
18	酢酸メチル		47	フェノール	○
19	酸化エチレン	○	48	ふっ化水素及びその水溶性塩	○
20	シアン化合物 (錯塩及びシアン酸塩を除くシアン 化合物)	○	49	ヘキサン	○
		○	50	ベンゼン	○
21	四塩化炭素	○	51	ホルムアルデヒド	○
22	1,2-ジクロロエタン	○	52	マンガン及びその化合物	○
23	1,1-ジクロロエチレン	○	53	メタノール	
24	1,2-ジクロロエチレン	○	54	メチルイソブチルケトン	
25	1,3-ジクロロプロペン	○	55	メチルエチルケトン	
26	ジクロロメタン	○	56	有機燐化合物 (EPNに限る)	○
27	シマジン	○	57	硫酸	
28	臭素化合物 (臭化メチルに限る)	○	58	ほう素及びその化合物	○
29	硝酸		59	1,4-ジオキサン	○

PRTR 制度による化学物質の排出量、移動量のデータ及び、東京都の化学物質適正管理制度による報告データは共に 2001 年度排出量から集計されている。しかし、PRTR 制度での届出対象事業所が 2001、2002 年度は取扱量 5t 以上の事業所であり、その後の取扱量 1t 以上の事業所からの届出データの集計と異なることや、2001、2002 年度の排出量とその後の排出量と大きく異なる傾向を示したことから、本研究では 2003 年度から 2017 年度までの 15 年分の排出量を解析対象とした。

PRTR 制度の届出対象事業者からの届出データは都内全事業所の大気への排出量を物質別、業種別に集計して解析に用いた。国が推計している届出外排出量は都道府県毎、物質毎に年間の総排出量が推計・公表されており、このうち東京都の各年度の年間総排出量を用いた。ただし、届出外排出量は排出媒体別に推計されていないため¹⁸⁾、4.2.1 章の ADMER 推計時と同様、届出外排出量推計方法の詳細¹⁹⁾を参考に、大気へ排出された量を推計した。

東京都内の大気環境濃度データは、有害大気汚染物質モニタリング及び VOC 多成分調査による都内 15 地点・毎月 1 回の測定データを用いた。東京都の有害大気汚染物質モニタリングは 1997 年度の途中から開始され、2008 年度からは VOC モニタリングも加わり、幅広い大気中化学物質のモニタリングデータが蓄積されている。本研究では、都内全域で年間総量での排出量データしかない PRTR 制度及び環境確保条例の排出量と合わせて解析を行うため、年間 12 回の測定値を平均し、さらに道路沿道 2 地点とバックグラウンド地点を除いた 12 地点の年平均濃度を平均して用いた。

(2) 排出源カテゴリの分類方法

RPTR 制度では、(1) 取扱量 1t 以上の届出対象事業者からの排出、(2) 取扱量 1t 未満（すそ切り以下）の届出対象業種の事業者からの排出量、(3) 届出の非対象業種から排出、(4) 非点源排出源としての家庭及び移動体の 4 つの排出量の算出事項に分類されてデータが公表されている。本研究では、PRTR 制度開始以降の排出量や大気環境濃度に影響を与えた要因を、より細かく解析することを目的に、(1)(2) の届出対象業種からの排出を取扱量が①1t 以上、②100 kg～1t 未満、③100 kg 未満の 3 つのカテゴリに新たに分類して整理することにした。この分類では東京都の環境確保条例に基づく事業所からの使用量等の報告データを用いた。東京都では条例で定めた 59 物質の適正管理化学物質について年間取扱量 100 kg 以上の事業者からの報告を義務付けている。報告対象事業者は条例で定める「工場・指定作業場」と業種の指定がなく、また、従業員数による規模要件もないため、実質的に適正管理化学物質の取扱量 100 kg 以上の事業者全てが報告対象となっている。また、条例による報告は排出量、移動量その他、使用量、製造量、製品としての出荷量も含まれている。ただし、都条例の個別の事業所からの報告値は非公表であり、集計値のみが公表されている。本解析では条例対象物質については使用量データを活用し、報告 1 件当たりの使用量、排出量及び排出率（＝排出量/使用量）を用いた解析も行った。

図 4-9 にカテゴリ分類の概略図を示した。図 4-9 の①は PRTR の届出排出量（大気への排出）を用いた。②は都条例の排出量から PRTR の届出排出量を差し引いたもので、取扱量 100 kg～1t 未満までの事業所からの排出が分類される。先に示したように PRTR と都条例では対象業種が異なるため、計算上この分類には都条例で報告された PRTR 非対象業種も含まれることになるが、都条例の届出業種を確認したところ PRTR 非対象業種からの報告値は合計 2000 kg 以下であり、条例による大気排出報告値の 0.1% 以下であるため、ここでは PRTR 対象業種で取扱量

100 kg～1 t 未満までの事業所からの排出とみなした。③は届出外排出量のうち大気に按分した排出量から都条例の大気排出量を差し引いたものであり、取扱量 100 kg 未満の PRTR 対象業種からの排出量+非対象業種からの排出量となる。これら 3 つのカテゴリを新たに加え、家庭、及び移動体の大気排出量を合わせた 5 つのカテゴリに分類して、排出源の影響をより精緻に解析できるようにした。ただし、都条例の非対象物質については、②と③に分類することができないので、②と③を合計した排出量（PRTR の裾切り以下事業所+非対象業種に相当）とし、4 つのカテゴリで解析した。

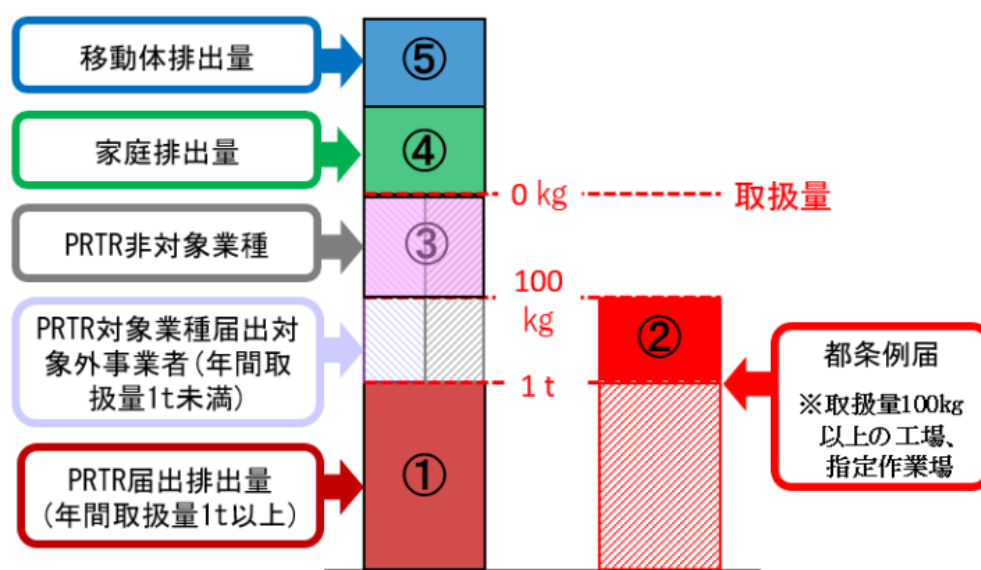


図 4-9 排出源カテゴリの分類方法

(3) 解析対象物質

大気への排出量が少ないと精度の検証が困難であることから、4.2.2 章の図 4-3 に示した PRTR における大気への排出量が 100,000kg/年以上ある物質のうち、2003 年度から 2017 年度までの 15 年分について、化学物質排出量データがあり、かつ、東京都の環境モニタリングデータが存在する(1)キシレン、(2)トルエン、(3)エチルベンゼン、(4)ベンゼン、(5)ホルムアルデヒド、(6)トリクロロエチレン、(7)ジクロロメタン、(8)アセトアルデヒドの 8 物質について、解析した。

4.4.2 解析結果及び化学物質排出量データの精度

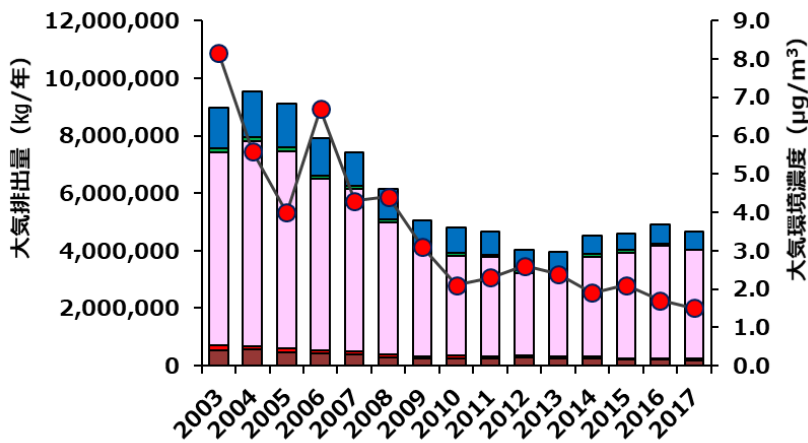
解析結果を図 4-10 に示した。図 4-10 (1)キシレン、(2)トルエン、(4)ベンゼン、(7)ジクロロメタンの 4 物質は、化学物質排出量の減少に伴い、大気環境濃度も低下しており、化学物質排出量データの精度の問題は見られなかった。(1)キシレンは、ADMER 推計値が、実測値と概ね同等の範囲内にあるものの過大傾向であったが、化学物質排出量データには問題がみられず、本研究で推計した 2014-2016 年度以外の年度も同様の傾向となるか、検証が必要である。

図 4-10 (3)エチルベンゼンの排出割合の多くは、PRTR 届出外事業所（PRTR 裾切り以下事業所と非対象業種の合計）である。2003 年から 2009 年まで、化学物質排出量と大気濃度が連動しているが、2010 年以降、化学物質排出量が 2,500t/年前後で横ばいであるにもかかわらず、大気濃度が低下している。ADMER 推計値においても、図 4-4(3)のとおり、実測値と概ね同等の範囲内にあるものの過大傾向であることから、主に PRTR 届出外事業所からの化学物質排出量が過大に推計されていることが示唆された。

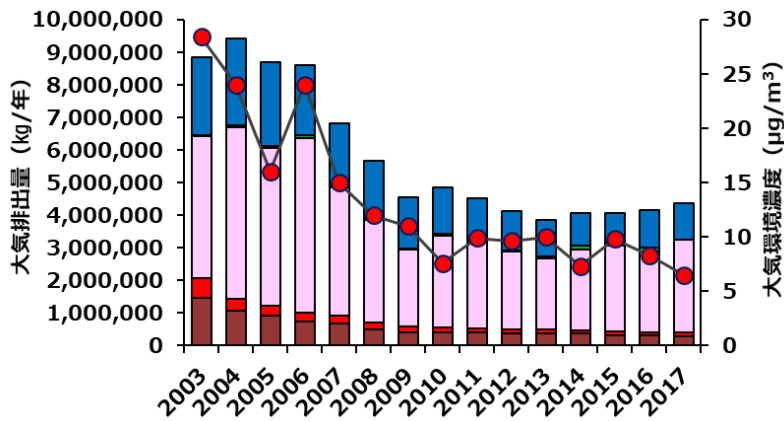
図 4-10 (5)ホルムアルデヒドと(8)アセトアルデヒドは、化学物質排出量の減少量に対し、大気濃度の低下が少なかった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド排出源は、移動体からの排出が高い割合を占めている。東京都内では移動体以外の排出源の影響が少ない上、都内の移動体からの排出量のほとんどが自動車及び特殊自動車からの排出であり、毎年ほぼ同じスキームで排出量推計が行われている¹⁹⁾ことから、排出量の経年変化の傾向の精度は高いと思われる。また、同じく移動体からの排出割合が高いベンゼンでは、化学物質排出量の精度に問題が見られなかったことから、都内では移動体からの排出量変化と大気濃度が整合しない何らかの原因が別に存在する可能性が大きい。アルデヒド類は大気中で二次生成することが知られており²⁷⁾、また、石井ら²⁸⁾は東京都内のアルデヒドの連続観測結果から都内大気中のアルデヒド濃度に二次生成が大きく寄与していることを報告していることから、その原因の一つとして大気中での二次生成が考えられた。

図 4-10 (6) トリクロロエチレンについてはカテゴリ③が全てマイナス値になっている。これは PRTR の届出外推計のうち、対象業種の非対象事業所からの排出（裾切り以下）と非対象業種からの排出量の合計が都条例で報告された取扱量 100 kg～1 t 未満の事業所からの排出量より少なく見積られているためである。その要因として、事業所からの報告値が過大である可能性も否定はできないが、2017 年度で都条例によるトリクロロエチレンの報告件数は 122 件あり、その多くが過大に報告しているとは考えにくいいため、むしろ、届出外の推計が過小になっている可能性があることが考えられた²⁹⁾。ADMER 推計値においても、図 4-4(9)のとおり、実測値と概ね同等の範囲内にあるものの過小傾向であることから、PRTR の届出外排出量の推計値の精度が向上すると、より実測値に近くなることが示唆された。

(1) キシレン



(2) トルエン



(3) エチルベンゼン

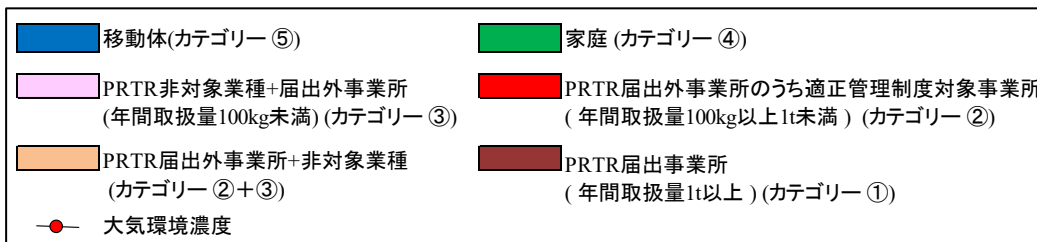
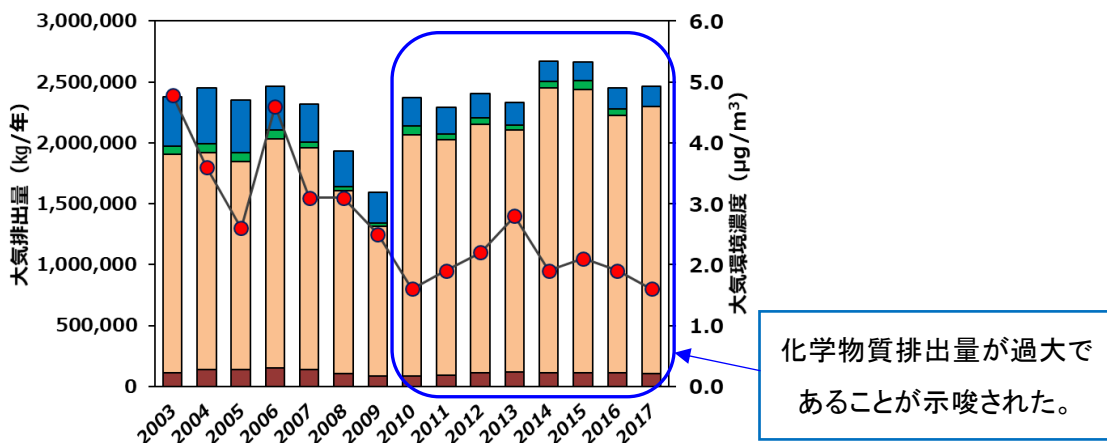
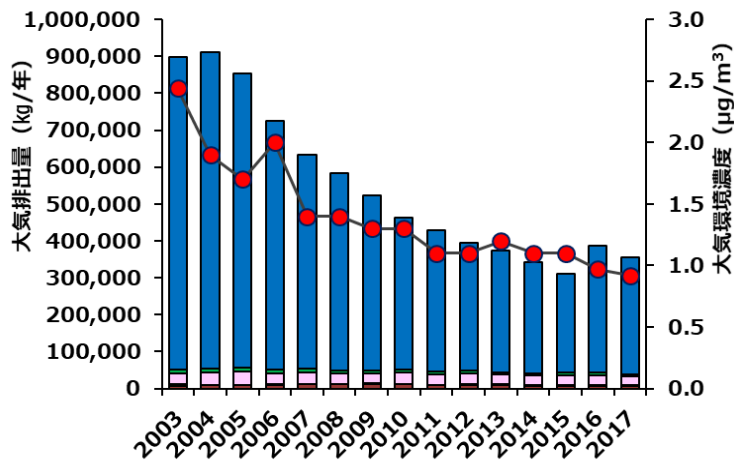
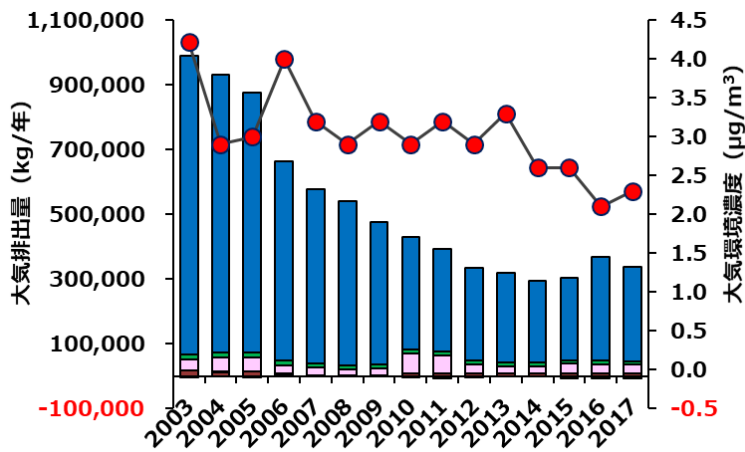


図 4-10 事業所からの排出量が高い物質における大気への排出量と大気濃度の推移

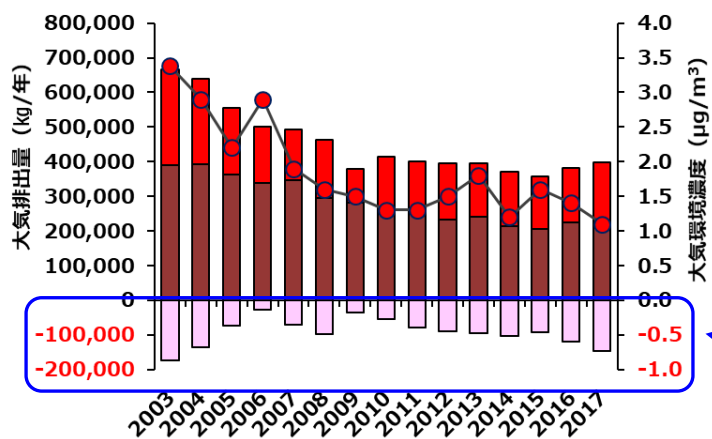
(4) ベンゼン



(5) ホルムアルデヒド



(6) トリクロロエチレン



PRTR 届出外排出量が過小
であることが示唆された。

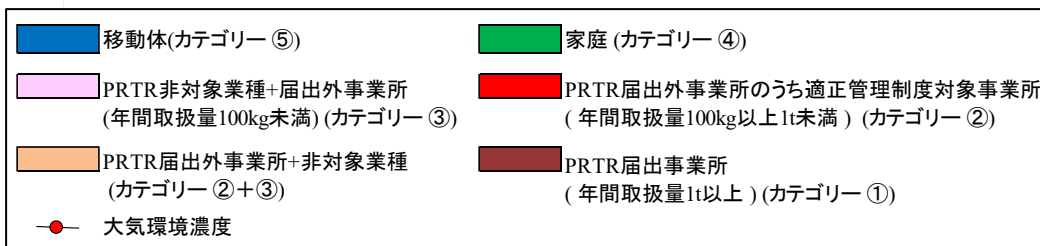
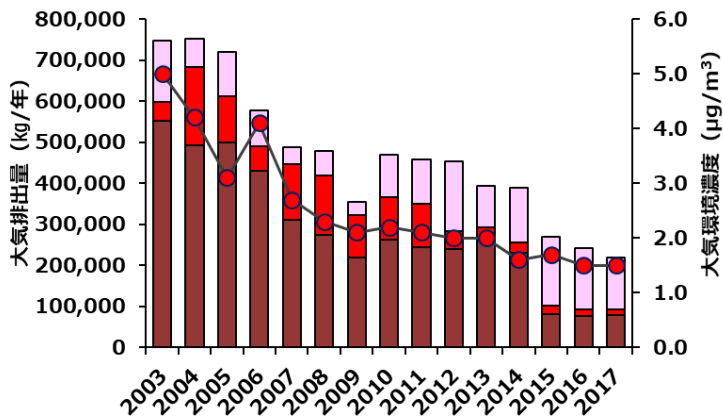


図4-10 事業所からの排出量が高い物質における大気への排出量と大気濃度の推移(続き)

(7) ジクロロメタン



(8) アセトアルデヒド

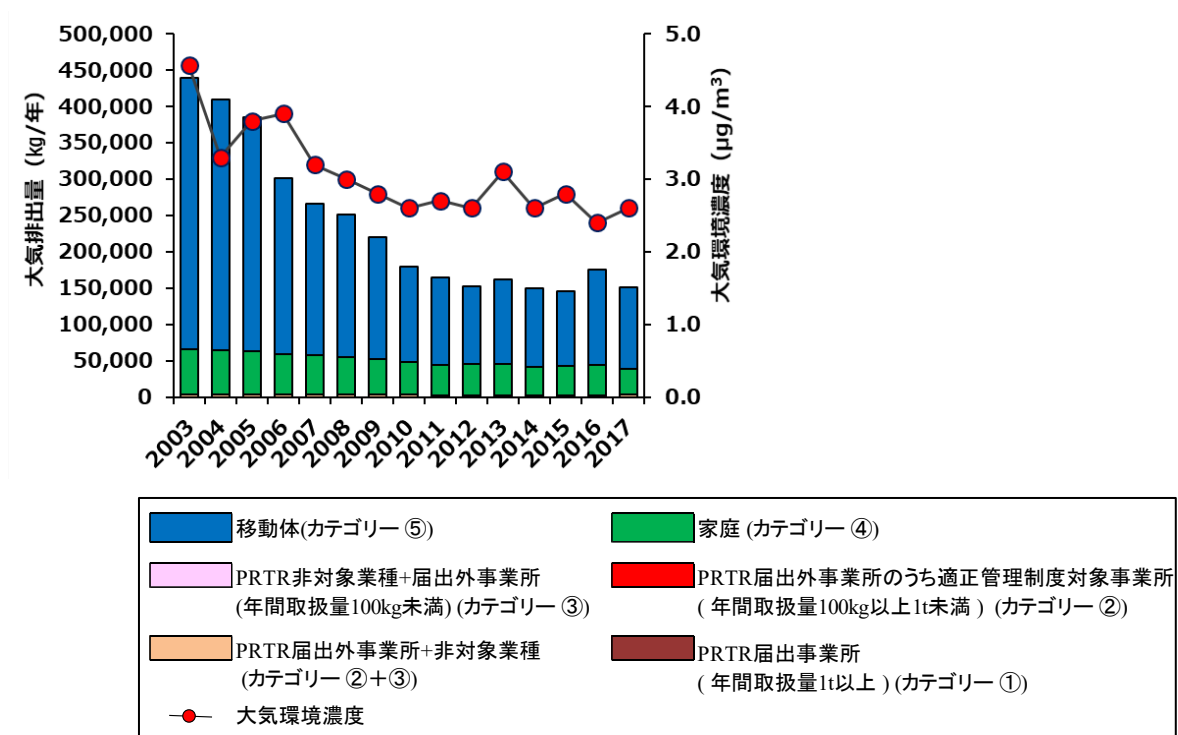


図4-10 事業所からの排出量が高い物質における大気への排出量と大気濃度の推移(続き)

4.5 第4章まとめ

PRTR データとシミュレーションモデルにより大気環境濃度の推計を行う際に、モデル計算に用いる排出量等のデータの信頼性によっては過小・過大評価に繋がる懸念があるため、モデル推計値の精度検証を行い、実測値と乖離する物質について原因を推察して、その補正方法を示した。

モデル推計値の精度検証では、まず、東京都の有害大気汚染物質モニタリング及び VOC 多成分調査の測定項目であり、かつ、PRTR 対象物質である VOCs 41 物質について、PRTR 排出量データと AIST-ADMER Ver.3.5 (産総研-曝露・リスク評価大気拡散モデル Ver.3.5) により大

気濃度の年平均値を推計した。次に、モデル推計値と実測値を比較した結果、モデル推計値が①概ね実測値と同等と評価された物質は 13 物質、②実測値より過小と評価された物質は、アクリロニトリルやアセトアルデヒド等 19 物質、③実測値より過大と評価された物質は 0 物質、④実測値の多くが検出下限値未満であり判定困難となった物質は、クロロベンゼン等 9 物質であった。モデル推計値が①概ね実測値と同等と判定された物質はキシレンやトルエン等であり、これらすべての物質が都内 PRTR 排出量上位 20 位以内の物質であったことから、PRTR 排出量の多い物質については、PRTR データを活用したシミュレーションモデルによる濃度推計が可能であることが示された。

一方、モデル推計値が②実測値よりも過小となる物質には、燃焼時に非意図的に生成するアクリロニトリルや環境中の光化学反応で生成するアセトアルデヒド等のほか、大気中寿命の長いオゾン層破壊物質が含まれていた。これらの物質の中には実測値が全地点でほぼ均一濃度を示している物質もあることから、バックグラウンド濃度の考慮が必要と考えられたため、東京都小笠原村父島において大気中 VOC 濃度のバックグラウンド調査を行った。得られたバックグラウンド濃度をモデル推計値へ加算し、補正した結果、モデル推計値が実測値より過小と評価された 19 物質のうち、バックグラウンド値が得られた 14 物質すべてにおいて、バックグラウンド値を加算することでモデル推計値が実測値と概ね同等になることが確認できた。

また、モデル推計に用いる排出量データの精度をさらに詳しく検証するため、東京都内における化学物質の大気排出量の推移と大気環境濃度の長期変動との比較を行った。その結果、エチルベンゼンでは PRTR データにおける届出外排出量の推計値が過大である一方、トリクロロエチレンでは PRTR データにおける届出外排出量の推計値が過小であることが示唆されるなど、既存の排出量データをモデル推計に用いる際の課題を整理して提示した。

4.6 第 4 章の参考文献

- 1) 吉田喜久雄：化学物質によるヒト健康リスク評価と数理モデル，安全工学，57(6)，415-423(2018)
- 2) 一般社団法人産業環境管理協会：METI-LIS モデルプログラム，
<https://www.jemai.or.jp/tech/мети-lis/download.html>，(accessed on June 26, 2022)
- 3) 玉造晃弘：化審法のリスク評価における暴露評価手法－数理モデルの活用を中心に－，環境科学会誌 27(4)，224-237(2014)，<https://doi.org/10.11353/sesj.27.224>
- 4) 国立研究開発法人国立環境研究所：G-CIEMS，
https://www.nies.go.jp/rcer_expoass/gciems/gciems.html，(accessed on June 26, 2022)
- 5) 鈴木規之，村澤香織，松橋啓介，南齋規介，桜井健郎，森口祐一，田邊潔，中杉修身，森田昌敏：全国河川の河道構造データに基づく化学物質の GIS 河川動態モデル（G-CIEMS）の開発と空間分布評価の試み，環境化学，15(2)，385-395(2005)，<https://doi.org/10.5985/jec.15.385>
- 6) 鈴木規之：化学物質の環境動態とリスク評価，YAKUGAKU ZASSHI，127(3)，437-447(2007)，

<https://doi.org/10.5985/jec.15.385>

- 7) 今泉圭隆,鈴木規之,森野悠,大原利眞: 多媒体間の移動のモデリング,大気環境学会誌, 49(6), A93-A94(2014), <https://doi.org/10.11298/taiki.49.A93>
- 8) 今泉圭隆,小口正弘,鈴木規之:環境多媒体モデル G-CIEMS と PRTR 排出量による環境動態予測と実測範囲の比較,環境科学会 2020 年会講演要旨集,158-159(2020)
- 9) 産業技術総合研究所:ADMER, <https://riss.aist.go.jp/admer/>, (accessed on June 26, 2022)
- 10) 東野晴行,北林興二,井上和也,三田和哲,米澤義堯: 曝露・リスク評価大気拡散モデル (ADMER) の開発,大気環境学会誌, 38(2), 100-115(2003), https://doi.org/10.11298/taiki1995.38.2_100
- 11)東野晴行,井上和也: 曝露評価とリスク評価のための大気拡散モデル (ADMER) Ver.3 の開発,日本リスク研究学会誌,26(1), 41-46(2016), <https://doi.org/10.11447/sraj.26.41>
- 12) 産業技術総合研究所:ADMER Version3.5 操作マニュアル, https://riss.aist.go.jp/admer/wp-content/uploads/sites/9/2021/08/ADMER_V35_HELP.pdf, (accessed on June 26, 2022)
- 13) 吉門洋,東野晴行,高井淳,米澤義堯,井上和也,石川百合子,三田和哲,篠崎裕哉,篠原直秀,東海明宏, 吉田喜久男:有害大気汚染物質高排出地域のモデル解析,大気環境学会誌, 41(3),164-174(2006)
- 14) 王齊,徳村雅弘,三宅祐一,雨谷敬史,堀井勇一,養毛康太郎,野尻喜好,大塚宣寿:ハロゲン化多環芳香族炭化水素類(XPAHs)の廃棄物焼却施設からの年間排出量と大気中濃度への寄与度の推定,環境科学会誌,20(6), 336-345(2017)
- 15) 環境省:平成 28 年度地域における化学物質の環境リスク低減支援業務報告書,(2016)
- 16) 環境省:平成 28 年度地域における化学物質の環境リスク低減支援業務報告書,(2016)
- 17) 環境省:平成 28 年度地域における化学物質の環境リスク低減支援業務報告書,(2016)
- 18) 環境省:PRTR インフォメーション広場 届出外推計資料, https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegai_siryo.html, (accessed on June 30, 2022)
- 19) 環境省:PRTR インフォメーション広場 平成 29 年度届出外排出量推計方法の詳細, <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH29/syosai.html>, (accessed on June 30, 2022)
- 20) 経済産業省:化審法に基づくリスク評価 (一次) 評価 II 等の実施, https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/ra_index.html, (accessed on June 26, 2022)
- 21) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE):NITE-CHRIP 化学物質有害性評価書/初期リスク評価書, https://www.nite.go.jp/chem/chrp/chrp_search/intSrhSpclst?e_trans=&slScNm=CI_02_001, (accessed on June 26, 2022)
- 22) 環境省:化学物質の環境リスク初期評価関連, <https://www.env.go.jp/chemi/risk/>, (accessed on June 26, 2022)

- 23) 厚生労働省、経済産業省、環境省: 化審法における優先評価化学物質に関するリスク評価の技術ガイダンス, 50-52(2012)
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/ra/tech_guidance_full_202005.pdf (2012), (accessed on June 26, 2022)
- 24) 環境省: PRTR インフォメーション広場「集計結果の概要」,
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>, (accessed on April 11, 2021)
- 25) 東京都環境局: 適正管理化学物質使用量等の集計結果,
https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/chemical/control/total/total_2015/index.html, ,
(accessed on April 11, 2021)
- 26) 東京都環境局: 有害大気汚染物質モニタリング調査報告書,
https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/data/publications/air/yugaimonitoring_repo.html, ,
(accessed on April 11, 2021)
- 27) Altshuller, A., P.: Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, *Atmos. Environ.*, 27A, 21-32 (1993)
- 28) 石井康一郎, 松本幸雄, 伊藤政志, 上野広行, 内田悠太, 齊藤伸治, 星 純也, 中嶋吉弘, 加藤俊吾, 梶井克純: 東京都心地域におけるホルムアルデヒドの高濃度ピーク事象の原因, *大気環境学会誌*, 49, 252-265 (2014)
- 29) 星純也, 棚島智恵子, 加藤みか, 亀屋隆志: 化学物質の環境排出量の報告・推計データを用いた大気濃度低減の検証, *環境化学*, 31, 75-90 (2021)

第5章 総括

5.1 各章のまとめ

第1章では、本研究の背景として、現代社会の生活において多岐にわたり用いられ、環境へ排出される化学物質について、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、環境モニタリング手法や本研究対象物質及びその選定根拠を整理した。

化学物質によるリスク評価を行うためには、化学物質によるヒトへの曝露情報となる大気環境濃度が必要であり、大気環境濃度の年平均値を正確に把握するためには、できるだけ多くの観測データを用いて年平均値を把握することが望ましいが、有害大気汚染物質は微量かつ種類が多岐にわたるため、高度で複雑な測定機器と測定作業が必要であり、測定数に限界があることや、化学物質の排出量データを用いてシミュレーションモデルによる大気濃度を推計する手法においても、モデル推計値の精度検証が必要となるなどの課題があることを示し、本研究の目的及び構成を示した。

第2章では、VOCs 連続観測データを用いて、大気中 VOCs の年間の測定頻度による大気濃度の年平均値の推定精度の相違を評価した。現状の有害大気汚染物質モニタリングで行われている24時間採取で年12回（月1回）のモニタリングに相当する30日周期における年平均値の推定精度は、評価対象とした16物質平均で真の年平均値に対する変動係数 CV_{30days} が0.25であることを明らかにした。トリクロロエチレン等、産業活動の影響を受けて、曜日による大気環境濃度の濃度変動が大きい物質があるため、1回の調査ですべての曜日をカバーする1週間連続採取法の適用を検討し、1週間連続採取法であれば、季節ごとの年4回のモニタリングで現行の有害大気汚染物質モニタリング（月1回、24時間採取）と同等以上の推定精度で年平均値が得られることを示した。

第3章では、前章で年平均値の推定精度が向上することが示された1週間連続採取法を実際に用いたモニタリング調査を行い、大気試料中のVOCs 141物質の採取期間中における保存安定性について、採取期間が各物質の分析値に与える影響を明らかにし、保存安定性が高く1週間連続採取法が適用可能な物質を示した。検証した大気試料の採取・分析方法は、現行の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じた①容器採取（キャニスター）－GC/FID/MS分析、②固相捕集（BPE-DNPH）－LC/DAD/MS分析、③固相捕集（HBr/Carbon）－GC/MS分析の3種類とした。1週間連続採取法による大気環境濃度（ A_{1week} ）と、同時並行で採取した24時間採取法の7日間の大気環境濃度の平均値（ \bar{A}_{24h} ）との比較（ A_{1week}/\bar{A}_{24h} ）により、1週間連続採取法における大気試料中のVOCの保存安定性を評価した。アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒドの A_{1week}/\bar{A}_{24h} は常に低く、BPE-DNPHによる固相捕集では1週間連続採取が難しいことが示唆された。しかし、 A_{1week} 及び \bar{A}_{24h} が検出された132物質のうち、89%に当たる118物質において、1週間連続採取法においても24時間採取法と同等の保存安定性が確保で

きることを示した。

第4章では、PRTR データとシミュレーションモデルにより大気環境濃度の推計を行う際に、モデルに用いる排出量等のデータの信頼性によっては過小・過大評価に繋がる懸念がある。このため、PRTR 排出量データと AIST-ADMER Ver.3.5（産総研－曝露・リスク評価大気拡散モデル Ver.3.5）により都内大気環境濃度の年平均値を推計し、モデル推計値の精度検証を行い、実測値と乖離する物質について原因を推察して、その補正方法を示した。

その結果、キシレンやトルエン等 PRTR 排出量の多い物質の多くは、PRTR データを活用したモデルによる濃度推計が可能であることを示した。モデル推計値が実測値よりも過小となる物質については、小笠原村父島で観測したバックグラウンド濃度をモデル推計値へ加算し、補正することで、実測値と概ね同等となることを確認した。また、モデル推計に用いる化学物質排出量データの精度検証を行い、トルエン、ベンゼン、ジクロロメタン等と化学物質排出量の推計値には課題が見られなかったが、エチルベンゼンは PRTR 届出外排出量が過大、トリクロロエチレンの PRTR 届出外排出量が過小であることが示唆され、モデル推計に用いる際の課題を整理して提示した。

第5章では、本研究で得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。

以上により、本研究では、自治体等による化学物質の環境改善状況把握等のリスク管理を促すため、化学物質の大気環境濃度の年平均値をより正確かつ効率よくする1週間連続採取法の有効性を示すとともに、実際に1週間連続採取を行って多くの物質で採取期間内の試料の保存安定性が保たれることを示すことができた。また、PRTR データとシミュレーションモデルによる大気環境濃度の推計値について検証し、PRTR 排出量の多い物質の多くはモデル推計が可能であることを示すことができた。また、モデル推計値が過小になる物質についてはバックグラウンド濃度補正が有効であることを示すことができた。これらの成果により、リスク管理のベースとなる環境濃度を正確かつ効率よく把握することを促進するための新たな手法と今後の課題を示すことができた。

5.2 今後の課題

原材料や製品など、現在、流通している化学物質は数万種類と言われており、今後も新規化学物質のさらなる開発が進むことが予測されるため、今後も多数の化学物質についてリスク管理が必要と考えられる。

さらに、リスク管理のベースとなる環境濃度を正確かつ効率よく把握することを促進するためには、以下の課題が考えられる。

まず、実測により大気環境濃度を得る方法においては、より作業負担の少ないモニタリング

にするため、今後、増えるであろう多様な項目も含めて一斉採取・網羅分析技術や自動連続測定技術の開発が期待される。

シミュレーションモデルによりモデル推計値を得る方法においては、現在、PRTR 届出外排出量が媒体（大気、公共用水域、土壌、埋立）別に推計されておらず、モデル計算に使用するには、煩雑な按分作業が必要になっている。PRTR 排出量データをシミュレーションモデルに組み込むことを想定した形式で公表するなど、化学物質のリスク管理業務を行う行政や企業職員など一般の方々が、より利用しやすい形式で化学物質排出量データを入手できる環境づくりが課題と考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、熱心に御指導くださいました亀屋隆志教授に深く感謝いたします。また、研究全般にわたる御指導や論文の審査を引き受けてくださいました大矢勝先生、中井里史先生、小林剛先生、三宅祐一先生に感謝いたします。サポートしていただき丸山環氏に御礼申し上げます。

本研究は、環境省の委託研究である環境再生保全機構の環境研究総合推進費（JPMEERF19S20405）の一環で行いました。関係者各位に感謝いたします。特に、星純也氏、加藤みか氏、永妻はな子氏をはじめ、職場の方々に感謝いたします。