

道路沿道におけるVOCsの挙動とその解析*

山口県環境保健研究センター

長田 健太郎・洲村 弘志・松田 義彦
松尾 博美

Analysis of VOCs Relations at the Roadside

Kentaro OSADA, Hiroshi SUMURA, Yoshihiko MATSUDA,
Hiromi MATSUO

はじめに

有害大気汚染物質の中にはベンゼンのように自動車排ガスを主な発生源とするものが多く含まれるが、その種類や環境中での濃度分布、挙動については明確でない¹⁾。

また、道路沿道でのサンプリングは他の発生源の影響を受けるため、環境中での自動車排ガスの正確なデータが得られない可能性がある。

そこで、市内に工場地帯を有する徳山市の道路沿道で揮発性有機化合物(VOC)の経時変化や分布を調査し、自動車排ガスを発生源とするVOCの挙動と他の発生源との関係を解析したので報告する。

方法

1 調査地点

徳山市の辻自動車排ガス測定局の屋上(地上高3m)でおこなった。調査地点は辻交差点の東側に位置し、国道2号線が東南東から西北西にかけて走っている所である。町の中なので近くにはアパートや会社の事務所等も存在し、西～南側約2kmの海沿い付近からは工場地帯となっている(Fig. 1)。

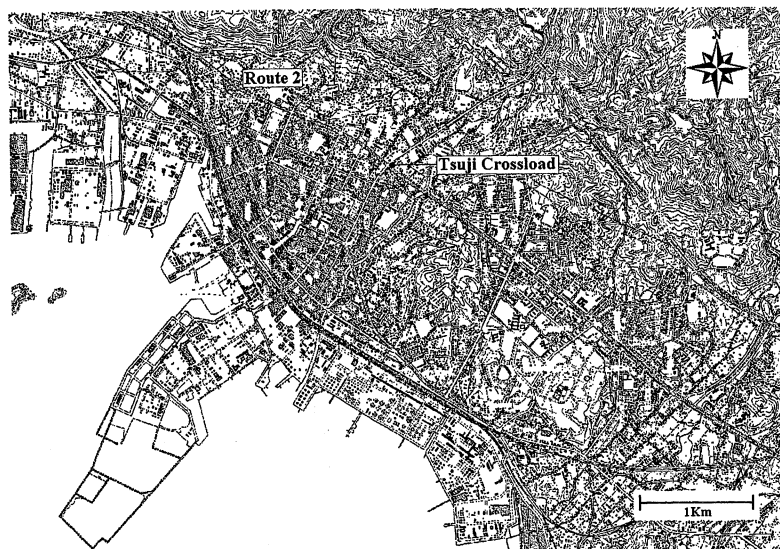


Fig. 1 Sampling location in Tokuyama City

2 調査期間

調査は1998年9月3～4日(木～金曜日:晴時々曇, 風速0.3～2.7m/s), 11月10～11日(火～水曜日:晴, 風速0.3～1.1m/s), 1999年3月16～17日(火～水曜

日:晴時々曇, 風速0.4～3.2m/s)の計3回おこなった。

3 試料採集及び分析方法

経時変化を調べるため午前12時から翌日の午前12時まで自動採集装置を使い1時間ごと計24時間採集し

*本研究の要旨は第40回大気環境学会(平成11年9月29日,津市)において発表した。

た。

AldehydeとKetone類はオゾンスクラバー付きのSep-Pak DNPH-Silicaカートリッジを使用して0.2L/minの流量で1時間ずつ吸引し捕集, Acetonitrileで抽出しHPLCで分析した。他のVOCは柴田科学製チャコールチューブを使用して0.5L/minの流量で捕集, 1 mLの二硫化炭素で2時間溶出して抽出しGC/MSで分析した。それぞれの分析条件をTable 1に示す。

NO, NO₂, CO, NMHC, SPMと風向, 風速は辻自動車排ガス測定局のテレメータデータを使用した。

Table 1 Conditions of Analysis

| |
|--|
| HPLC : TOSOH 8020Series |
| Column : TOSOH TSKgel ODS-80Ts (5.0x180mm) |
| Mobile Phase : Acetonitrile/Water(60 : 40) |
| Flow rate : 1.0mL/min |
| Injection volume : 20 μ L |
| Detection : Absorbance at 360nm |
| GC/MS : HP5890II/HP5971 |
| Column : DB-1 (0.25mm i. d., 1 μ m film, 60m) |
| Oven temperature : 40°C (5 min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 300°C (5 min) |
| Carrier gas : He, 14.5psi |
| Injection : Splitless |
| Transfer line temperature : 250°C |
| Electron acceleration voltage : 70eV |
| Electron multiplier voltage : 1500eV |
| Measurement mode : SIM |

結果と考察

1 検出されたVOC

環境庁の有害大気汚染物質リスト掲載物質(*)22種類 (うち優先取組物質(**)7種類) を含む48種類のVOCを同定し, 1時間毎に計24時間の濃度を測定した。検出されたVOCとその濃度範囲をTable 2に示す。通常の24時間サンプリングに比べると, 1時間毎の濃度なので変動が大きく, 最小値が低く最大値も高くなっているのがわかる。他の一般環境や道路沿道のデータ⁵⁾と比較すると, 1, 2-Dichloroethaneの濃度が高く, これは有害大気モニタリング調査の結果や以前の報告⁶⁻⁸⁾でも指摘されており徳山市特有の工場の影響と思われる。

Table 2 Concentration of VOCs on near roadway (μ g/m³)

| Compound | Concentration | ND Value |
|---------------------------|---------------|----------|
| Acetaldehyde** | 1.1-6.4 | 0.5 |
| Acetone | 2.6-9.2 | 0.8 |
| Benzene** | ND-7.3 | 0.1 |
| Chlorobenzene* | ND-0.3 | 0.1 |
| Camphor | ND-0.4 | 0.1 |
| Carbon tetrachloride* | 0.4-1.3 | 0.3 |
| Chloroform** | ND-1.8 | 0.2 |
| Cyclohexane | 0.1-5.5 | 0.1 |
| p-Dichlorobenzene* | ND-1.4 | 0.3 |
| 1, 2-Dichloroethane** | ND-12 | 0.4 |
| 1, 2-Dichloropropane* | ND-0.4 | 0.2 |
| 2, 3-Dimethylpentane | ND-0.5 | 0.1 |
| 2, 4-Dimethylpentane | ND-0.9 | 0.2 |
| Decane | ND-1.3 | 0.2 |
| Dodecane | ND-2.2 | 0.2 |
| Ethylbenzene* | ND-4.2 | 0.1 |
| Formaldehyde** | 2.9-11 | 0.3 |
| Heptane | ND-2.2 | 0.2 |
| Hexadecane | ND-1.3 | 0.3 |
| Hexane* | ND-16 | 0.2 |
| Limonene | ND-0.6 | 0.1 |
| Methylcyclohexane | 0.2-0.7 | 0.1 |
| 2-Methylhexane | 0.1-1.3 | 0.1 |
| 3-Methylhexane | 0.2-1.2 | 0.1 |
| 2-Methylheptane | 0.1-0.5 | 0.1 |
| 3-Methylheptane | ND-0.6 | 0.1 |
| 2-Methylpentane | 0.2-1.7 | 0.1 |
| 3-Methylpentane | 0.4-1.5 | 0.1 |
| Nonane | ND-1.5 | 0.1 |
| Octane | ND-0.9 | 0.1 |
| Pentadecane | ND-2.5 | 0.2 |
| α -Pinene | ND-1.0 | 0.1 |
| Propylbenzene | ND-0.4 | 0.1 |
| Styrene* | ND-0.7 | 0.1 |
| Tetrachloroethylene** | ND-0.3 | 0.1 |
| Tetradecane | ND-4.5 | 0.2 |
| Toluene* | 1.6-21 | 0.1 |
| Trichloroethylene** | ND-3.2 | 0.1 |
| 1, 1, 1-Trichloroethane* | ND-0.5 | 0.1 |
| 1, 1, 2-Trichloroethane* | ND-0.5 | 0.1 |
| Tridecane | ND-4.0 | 0.2 |
| 1, 2, 3-Trimethylbenzene* | ND-0.9 | 0.1 |
| 1, 2, 4-Trimethylbenzene* | ND-3.7 | 0.1 |
| 1, 3, 5-Trimethylbenzene* | ND-1.0 | 0.1 |
| 2, 2, 4-Trimethylpentane | ND-0.7 | 0.1 |
| Undecane | ND-1.0 | 0.2 |
| o-Xylene* | 0.1-2.2 | 0.1 |
| m/p-Xylene* | ND-6.3 | 0.1 |

2 経時変化

1999年3月16~17日のテレメータデータと主なVOC濃度の経時変化をFig. 2に示した。この時は前日が雨で大気がきれいな状態であり, 16日の昼間は南側からの風が風速3.2m/s~0.9m/sと次第に収まり, 夜間は0.3m/s~0.9m/sとほぼ無風状態に近く, 17日の朝から風速1.0m/s~2.3m/sと東側からの風がやや吹きだした状況であった。

自動車排ガス由来と考えられるAldehyde類, Benzene, Ethylbenzene, Heptane, Hexane, Toluene, Xylene類等は朝夕のラッシュ時にピークが現れ, テレメータデータとは高い正の相関が見られた。正の相関が一番高いのはCO($r=0.98-0.71$)で, ついでNMHC($r=0.95-0.63$), NO($r=0.92-0.58$), NO₂($r=0.85-0.54$)の順で, SPMとは高い正の相関はみられなかった($r=0.69-0.41$)。特に, COは自動車排ガス由来の各種VOCと相関が高く, VOC濃度を知る良い指標と考え

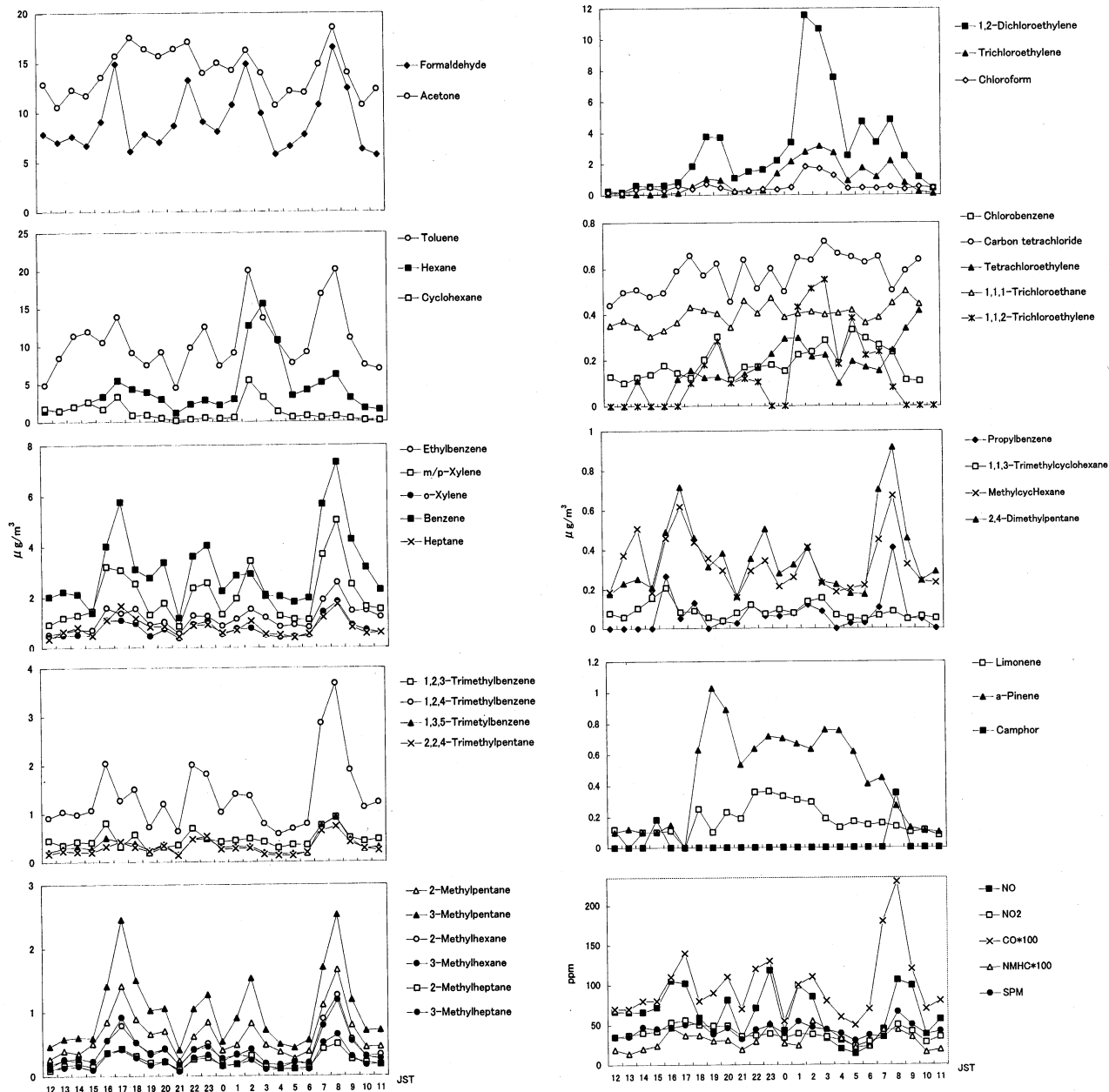


Fig. 2 Hourly change of VOC concentration (March 16-17,1999)

られることが確認できた。NO_xやCOを指標にして Benzene濃度を推定する試みもなされているが⁹⁻¹¹⁾, NO_xは今回のように正の相関がそれほど強くない場合もあるので、COを指標にする方が望ましいと考えられる。

Aldehyde類は他の物質に比べバックグラウンドが高いという特徴があった。Methylpentane類, Methylhexane類, Methylheptane類はCOとの相関が最も高く ($r=0.98-0.92$), 自動車排ガス以外の発生源は殆どないことを示していた。塩素系炭化水素類やCyclohexane等はテレメータデータとの正の相関が認められなかつ

た($r=0.38-0.12$). このことはこれらの物質が自動車排ガス以外の発生源を有していることを示している。

Limoneneと α -Pineneは植物が発生源と思われるが、昼間より夜間に高くなる傾向が見られた。

Carbon tetrachlorideや1, 1, 1-Trichloroethaneは変動が少なく、ほぼ一定の値を示していた。これはバックグラウンドの値と思われる。Camphorは朝夕の特定の時刻にのみ出現していた。この原因は不明である。

さらに、Ethylbenzene, Hexane, Toluene, Xyleneなどについては夜中の1時から3時にかけて突発的なピークが現れており、この時はHexane, Cyclohexaneや

塩素系炭化水素類の一部も同時に高濃度になっていることから自動車排ガス以外の発生源の存在が示唆される。この時の風向はN~NENだが風速は0.1~0.4m/sと無風状態に近く方向の特定はできないが、この現象は他のサンプルでも見られることから興味深い現象である。

なお、Styrene, *p*-Dichlorobenzeneについては1999年3月16~17日には検出されなかったが、1998年11月10~11日には特定の時刻にのみ出現していた¹²⁾。

今回のような道路沿道での調査は、場所的に自動車排ガス以外にもコンビナートや町中の工場、家庭等多様な発生源が存在しその解析は簡単ではない。しかし経時変化を調査しテレメータデータと比較することで、自動車排ガスや他の発生源の影響が判明し多数のVOCを発生源別にとらえることができた。

従来からよくおこなわれている24時間サンプリングでは濃度や風向・風速が平均化され突発的な汚染が把握できないのは元より、場合によっては間違った結果が得られることもある。しかし、1時間ごとの経時変化を調査することでVOC濃度と風向・風速が詳細にわかり、今回のような突発的な汚染も判明し発生源の特定にも有効であった。

環境庁は有害大気汚染物質の削減対策として、2001年1月からガソリン中のBenzene濃度を現行の3%から1%以下にすることを決定している。ガソリン中のBenzene濃度の低下に伴い大気環境中のBenzene濃度は減少する^{13,14)}ので、削減対策としては非常に有効と思われる。しかし、そのためには今後も道路沿道での環境調査を続け、Benzene等の濃度がどう変化するのか見守る必要があるといえる。また、今回のように自動車排ガス以外の発生源からの汚染も考慮する必要がある。

なお、現在これらのデータについては多変量解析や自動車排ガスキャラクターゼーション等の新しい手法¹⁵⁾を取り入れ、さらなる解析をおこなっているところである。

まとめ

徳山市辻自動車排ガス測定局において、BenzeneやAldehyde等の揮発性有機化合物(VOC)48種類について、1時間ごとの経時変化を測定しテレメータデータと比較した。

その結果、Benzene, Aldehyde類, Methylpentane類, Methylhexane類, Methylheptane類などの自動車排ガスを

主な発生源とするものと、塩素化炭化水素類, Cyclohexane, Styreneなどの自動車排ガス以外の発生源があるものなどに分類することができた。また、TolueneやXylene類などは自動車排ガスを主な発生源とするが他にも突発的に高濃度になることがあり、他の固定発生源からの影響が示唆された。

このように経時変化を調査することでVOCの詳細な濃度変化を追うことができ、発生源の解明に有効な手法であることがわかった。

文献

- 1) 環境庁：PRTRパイロット事業中間報告，
<http://www.eic.or.jp/eanet/prtr/>
- 2) 田中敏之：資源と環境，4(4)，293~299 (1995)
- 3) 田中敏之：資源と環境，6(1)，57~65 (1997)
- 4) 田中敏之：公害と対策，24(3)，213~218 (1988)
- 5) 吉野昇ほか：東京都環境科学研究所年報，141~152 (1998)
- 6) 山口県：未規制大気汚染物質規制基準検討調査報告書，平成5年度環境庁委託業務，1994. 3
- 7) 大堀智宏ら：山口県環境衛生職員業務研究集録，37，64~66 (1997)
- 8) 藤本貴行ほか：山口県衛生公害研究センター業績報告，18，46~49 (1997)
- 9) 横浜国立大学環境化学研究センター，今日のベンゼン，<http://www.kan.ynu.ac.jp/~benz/>
- 10) 増田厚ほか：第39回大気環境学会講演要旨集，494 (1998)
- 11) 三浦米吉ほか：第39回大気環境学会講演要旨集，495 (1998)
- 12) 長田健太郎ら：山口県環境衛生職員業務研究集録，39，50~52 (1999)
- 13) Kirchstetter.T.W.et al：Environ.Sci.Technol.33 (2),318~328 (1999)
- 14) Kirchstetter.T.W.et al：Environ.Sci.Technol.33 (2),329~336 (1999)
- 15) 田中敏之，今川隆，小林悟：日本化学会誌，312~317 (1990)