首都圏市街地における揮発性有機化合物の 大気汚染状況と発生源の識別

田中 敏之

資源環境技術総合研究所

(〒305 茨城県つくば市小野川16-3)

[平成5年5月26日受理]

Air Pollution and the Source Discrimination of Volatile Organic Compounds in Tokyo Metropolitan Area

Toshiyuki TANAKA

National Institute for Resources and Environmental

(16-3 Onogawa, Tsukuba 305)

[Received May, 26, 1993]

Summary

Volatile Organic compounds (VOCs) in urban atmosphere are originated from autoexhaust and various processes using organic solvents. In order to estimate the effect from each sources, field measurements of VOCs were carried out at tall buildings located in the central part of Tokyo and industrial area in adjoining cities several times in the recent 4 years, and aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes), ethyl acetate and chlorinated hydrocarbons (1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, carbon tetrachloride) were analyzed with FID and ECD gas chromatograph.

The characteristic of each sources was estimated in the observed results; volatile hydrocarbons originated from gasoline fuelled vehicles usually exists in the urban atmosphere and additional VOCs from various processes using organic solvents are unperiodically observed on both working day and non-working day. The effects of organic solvents depend on the type of sources and meteorological conditions.

Key Words: Volatile organic compounds, Metropolitan area, Source discrimination, Organic solvent, Autoexhaust gas

1. 緒言

近年、米国やイギリス、ドイツ、オランダなどヨーロッパ諸国では対流圏オゾンの増加が認められ¹⁾、酸性雨とならんで森林などへの被害も報告された²⁾ことなどから、自動車排気ガスのみならず、塗装・印刷業や有機合成工業、石油精製工業など有機溶剤の製造・使用工程など揮発性有機化合物 (VOC = Volatile Organic Com-

pounds; 以下「VOC」という) の発生源に対し、排出規制や削減計画などの動きが活発化している。また、VOCには有機塩素系溶剤など発ガン性などの有害性のある物質も含まれ、1990年の米国の大気清浄法 (Clean Air Act) 改正で有毒大気汚染物質としてリストされた物質も多く含まれている³⁾。

我が国では化審法の改正後、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素が第2種特定化学物質

に指定され、厚生省暫定基準として飲料水、排水基準が設けられた他、これらを含む揮発性有機化合物の水質基準が発足するなど、水質汚染物質としてのVOCに対する環境管理が徐々に整備されつつある。しかし、多くのVOCは大気中に拡散するため、大気汚染物質としての環境管理体制も合わせて考慮していく必要がある。

大気汚染物質となるVOCは自動車排気ガスや各種有機溶剤の使用に伴って排出され、排出される化合物の種類が非常に多いことや発生源の規模や種類が多岐にわたっていることなど、環境対策を行う上での問題点が多い。このため、発生源の状況や環境への影響を把握し、種々の条件を十分把握した上で対策を講じていく必要がある。

VOCは我が国では非メタン炭化水素(NMHC)として環境庁や全国の自治体でモニタリングされているが、VOCは光化学反応性や発ガン性など環境への影響は成分毎に異なり、今後の対策としては各種の環境条件下でのVOCの影響をより詳細に把握していく必要がある。

筆者らは東京及び周辺都市域での環境調査として各種大気汚染物質の実測調査を行ってきたが、本研究では、ここ数年間に行った測定のうちVOCについてその結果の主要部分を報告し、その特徴及び発生源との関係等について考察する。

2. 観測実験の方法

2.1 大気試料の捕集及びガスクロマトグラフ分析方法^{4,5,6)}

捕集管は外径6mm内径4mm長さ約15cmのガラス管にTenax GC(60/80 mesh)を充填したものをを用い、大気試料各1ℓを吸引した。試料採取した捕集管は密閉状態で実験室に持ち帰り、ガスクロマトグラフに接続した加熱脱着装置に捕集管を装着し、約200℃で加熱脱着し、ガスクロマトグラフに試料導入して分析した。ガスクロマトグラフ分析の詳細は既報⁵⁾によった。ガスクロマトグラフの操作条件は下記の通りである。

ガスクロマトグラフ：島津GC-9A；FID，ECD（同時分析⁵⁾）

カラム温度：－40℃（3 min hold）→ 20℃（30℃/min）→ 120℃（4℃/min）

データ処理：島津 C-R4AX

定量は1ℓの真空ビンに既知量の液体試料を気化させ、空気で希釈したものをシリンジでガスクロマトグラフに導入し、ピーク面積比として定量計算した。

2.2 捕集管の前処理

測定場所が分析を行う実験室と離れている場合、前処理した捕集管を必要数準備し、密閉して現地に運び、サンプリング後持ち帰って分析することになる。捕集管は

ガスクロマトグラフのオープンやエイジング専用装置を用いて行った。オープン温度200℃で窒素またはヘリウムキャリアーガス30～50ml/minで20分間エイジングを行い50℃以下に冷却し、キャップをしてサンプリング時まで保存した。

2.3 測定日程

高層ビルでのサンプリングは作業者が測定場所に長時間常駐することが困難なため、前日に自動試料採取装置（試作品）をセットし、測定日の翌日回収した。そのため、捕集管の前処理から分析まで3～4日の経過時間を要した。この間のサンプルの経時変化による誤差はブランクテストの結果から、測定値に比べて無視できるものと判断した。

2.4 クロマトグラムデータの成分比パターンの類似度比較法

環境測定で得られたクロマトグラムの特徴を半定量的に表す方法として筆者らが提示したもので、Fig. 1に示す炭化水素9成分のピークを選び、そのピーク面積カウンのすべての比を9×9個のマトリックスとし、比較するデータ間に対応する要素毎に差をとって数値化して比較したものである。

計算値は成分比が完全に一致する場合を100(%)として表し、成分比の違いが大きいほど数値が小さくなる。

$$\text{SIM}(\%) = 100 \times \sum_{i=1}^9 |1 - (S_{ij} - F_{ij}) / S_{ij}| / 72$$

S_{ij} ：標準となるクロマトグラムの成分比マトリックス

F_{ij} ：測定したクロマトグラムの成分比マトリックス

ここでは、首都高速道路のトンネル内でサンプリングした試料のクロマトグラム（Fig. 1）を基準として各測定データのクロマトグラムを比較した。自動車排気ガスの発生源モデルについてはT. G. Dzubayらの研究例⁷⁾があるが、この分析結果での9化合物の各成分比は、筆者らが行った7車種の自動車排気ガスの直接測定で得られたモデル排気ガスパターン⁸⁾とも高い類似度を示している。したがって、この場合、ガソリン燃料車の平均的な排気ガス成分比と環境大気の測定結果との類似性の比較になる。なお、ディーゼル車排気には有機溶剤成分などと共通するVOCは含まれていないため、ここでは汚染寄与の対象には考慮されていない。

3. 結果と考察

3.1 都市大気中のVOC汚染の概要

都市大気に観察される揮発性有機化合物のうち、炭化水素類の多くは2.4で示したFig. 1のようなガソリンまたはガソリン燃料車排気ガス中の成分と共通することが多

Fig. 1 Typical 9 peaks originated from the auto-exhaust gas of gasoline fuelled vehicle, observed in the FID Chromatogram of air in the tunnel of Tokyo metropolitan high way

- Peak 1 = n-Hexane
- Peak 2 = Benzene
- Peak 3 = 2-methyl hexane
- Peak 4 = 3- methyl hexane
- Peak 5 = n-Heptane
- Peak 6 = Toluene
- Peak 7 = Ethylbenzene
- Peak 8 = m, p-Xylene
- Peak 9 = o-Xylene

く、これらとの比較による成分の種類および成分比を類推することが可能である。通常の都市大気にはこの他に固定発生源から排出される有機化合物が観測される。

固定発生源排出成分としては塗装・印刷工程で使用される有機溶剤類があり、これには自動車排気ガスには含まれない酢酸エチルやMIBK（メチルイソブチルケトン）のような成分と自動車排気ガス成分と共通する芳香族炭化水素類などがある。ただし、芳香族炭化水素のうち、シンナーとして使用される溶剤にはベンゼンが含まれていないのでこれらの成分比に着目すると移動・固定等の発生源の特徴が識別できる。

ECD分析データで測定された揮発性有機化合物はクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン等で、ECD

では選択性がよいので、比較的明瞭なピークとして検出される。本研究での測定例でこの他、いくつかの未同定ピークが観察される。

このように大気中の揮発性有機化合物を測定し、発生源に関する知見や存在成分の化学的特性などを加味することにより、測定データから環境大気汚染状況について多くの情報を得ることができる。

3. 2 都心部高層ビル屋上での測定結果

Fig. 2A, Fig. 2Bは都内千代田区のビル屋上（約100m）、Fig. 3A, Fig. 3Bは新宿区のビル屋上（約200m）での同時測定結果で、いずれも芳香族炭化水素（A）と

Fig. 2A Simultaneous observation of ambient volatile aromatic hydrocarbons at a tall building in Tokyo (Chiyoda Ward / Dec. 20, 1990)

Fig. 2B Simultaneous observation of ambient volatile chlorinated hydrocarbons at a tall building in Tokyo (Chiyoda Ward / Dec. 20, 1990)

有機塩素類 (B) の濃度変化を示した。都内には多数の移動発生源の他、固定発生源として塗装・印刷業、クリーニング業など市街地特有の発生源や種々の業種を含む工業地域もあり、種々の揮発性有機化合物が排出されていると考えられる。測定を行った高層ビルの屋上ではこれらの発生源からは一定の距離があり、(当該ビルの発生源に注意すれば) 特定の発生源の直接的な影響を受けていない平均的な都市大気のスAMPLINGが可能と思われる。

一般的には3.1で概説したように自動車排気ガスや溶剤系のVOCが観察され、自動車排気ガスの主成分であ

Fig. 3A Simultaneous observation of ambient volatile aromatic hydrocarbons at a tall building in Tokyo
(Shinjuku Ward / Dec. 20, 1990)

Fig. 3B Simultaneous observation of ambient volatile chlorinated hydrocarbons at a tall building in Tokyo
(Shinjuku Ward / Dec. 20, 1990)

り、溶剤としても頻繁に使用されるトルエンが40ppbを越えるような比較的高濃度になっており、他の成分とは異なる挙動を示している。日中の時間変化に関しては、郊外地域では朝夕の交通ラッシュに対応するような変化が見られるが、本例のような都心部での測定には明瞭には認められなかった。

有機塩素類のうち、クロロホルムと四塩化炭素はほとんどの測定期間で低濃度レベルで推移し、都内及び周辺地域にはこれらの有力な発生源がないことを示している。トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの発生源は同じとは限らないが、上述のトルエンの挙動と類似して濃度変化がある。Fig. 3の測定例では移動発生源のパターンと異なり、日中に高濃度になる固定発生源型の濃度変化が見られるが、Fig. 2の例では人間活動と結びつく特徴的な時間変化は明瞭には現れていない。

Fig. 4は千代田区大手町のビル屋上(約20m)での測定結果である。ここでは類似の挙動を示すキシレン類やクロロホルム、四塩化炭素などを省略した。測定条件として、前2例が休日を避けたの対し、この測定は土曜日の夕方から日曜日の日中にかけて行われた。人為的VOC発生源の活動は週日と休日とで異なり、それに対応してVOCの濃度変化が期待されたが、結果的には、深夜にトルエンや有機塩素類の高濃度が観測されるなど事業所活動などとの関係は単純ではないことが分かった。この深夜の高濃度は並行して行った気象観測による風向の変化と対応し、この時刻に南東よりから北よりに変化があり、北方面の発生源の影響があったと推定される。また、この時の各成分の変化は発生源の特徴も反映しているが、その詳細については3.3及び3.4で考察する。

Fig. 4 Variation of ambient volatile organic compounds and the similarity pattern with autoexhaust gas (Fig. 1) in Chiyoda Ward, Tokyo (Dec. 19-20, 1992)

3. 3 周辺部工業地域での測定結果

Fig. 5は東京都の北部に隣接する工業地域での測定例を示す。測定点は3階建物の屋上(約10m)である。本例は一昼夜の状況を見るため、12点自動試料採取装置による2時間間隔の測定を行った。測定地点は近くに印刷工場、金属加工、産業廃棄物処理等の事業所があり、自動車排気ガスが主な汚染源となる市街地とは異なる状況が観測された。すなわち、塗装・印刷工程等によるトルエンや酢酸エチルが断続的に高濃度になる他、有機塩素系溶剤としてトリクロロエチレンを始め、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンが通常の市街地より高濃度で観測された。これらの結果は2年前に近くで行った同様の測定例ともほぼ同傾向を示している⁶⁾。前述の東京の高層ビルでは発生源からの排出物が十分拡散され、平均化された都市大気と考えられるのに対し、本例は発生源の影響をより直接的に受けた例といえることができる。

このようなVOCの発生源は都内及び周辺地域に散在していることが推定され、風向の変化などによって都心部など周辺地域に影響が及ぶことがあると考えられる。

Fig. 5 Variation of ambient volatile organic compounds observed at the industrial area near Tokyo (Nov. 14-15, 1989)

3. 4 成分比の特性から見た自動車排気ガスと固定発生源の影響

上述のVOCの様々な挙動は、移動・固定など多様な発生源の影響が混在しているものであるが、同じ物質が異なる発生源から出ているなど、発生源の識別は単一の成分濃度からのみでは推測できない。しかし、自動車排気ガスの直接測定や各種発生源調査などの結果から、発生源の特徴が把握でき、複数成分の成分の割合から発生源の識別や寄与率の定量的評価を行う試みが行われている⁹⁾。

る⁹⁾。

筆者らは大気中の炭化水素の発生源評価を行うため、ガソリン燃料車排気ガスの成分比特性を類似度 (Similarity Index; 以下SIMという) として表す方法を提示したが⁸⁾、都市大気などではガソリン燃料車排気ガスを標準として成分比を比較し、ガソリン燃料車排気ガスと有機溶剤使用工程などの固定発生源との識別をすることが多い。

前出Fig. 4の点線で示したSIMはガソリン燃料車排気ガスの典型的なパターンと、本研究で観測された都市大気の炭化水素成分比のパターンのSIMを時間毎にプロットしたものである。首都高速道路で測定した炭化水素の成分比の特徴は、不特定多数の車種の排気ガスパターンを平均化したものと考えられ、固定発生源の影響を含まない自動車排気ガスの典型的な成分比を示すものである。したがって、このSIMが高いほどガソリン燃料車排気ガスの影響が大きいことを示すものである。

これと比較した都内での測定例は、夕方から深夜にかけて70%近い類似度の高い(自動車排気ガスの影響が強い)状態が続いた後、深夜になって類似度が下り、これと対応してトルエン濃度が急に高くなっている。その後、深夜から翌日にかけて大きく上下するが、トルエン濃度が高いとき、SIMが低下する傾向を示している。このことはトルエンは自動車排気ガス以外の発生源によるものであることを示しており、測定した有機塩素化合物などの他の成分も自動車排気ガスとは異なる挙動をしている様子が観察された。

このように都市大気中のVOCは種々の発生源からの影響を受けたものであるが、観察される濃度変化や成分の相対濃度などから、発生源の特徴を把握することができる。本研究の測定結果から、通常の都市大気では、ガソリン燃料車排気ガス中の炭化水素などが常時存在する他、各地の固定発生源から有機溶剤成分などが不定期的に加わっていることが観察される。

4. 要 約

対流圏オゾンの増加の原因物質や有毒大気汚染物質等を含む揮発性有機化合物による都市大気の汚染状況を把握するため、東京都内の高層ビルや周辺市街地等で芳香族炭化水素、含酸素化合物、有機塩素化合物等の定点観測を行った。

都市環境大気中のVOCはガソリン燃料車排気ガスを発生源とするものと有機溶剤使用工程等を発生源とするものがあるが、環境大気中に観測される成分の特徴と有機溶剤使用工程で使用される有機溶剤成分特性、自動車排気ガスの成分特性等を比較し、それぞれの発生源の影響について評価した。測定結果からは、都市大気中には、

ガソリン燃料車排気ガスが定常的に存在しており、それに各地に存在する有機溶剤使用工程等からの有機溶剤が不定期的に加わっている状況が観測され、週日・週末の特徴は現れなかった。それらの影響は、各種発生源の排出状況や気象条件によって大きく変化しているものと考えられる。

文 献

- 1) Andreas Voltz & Dieter Kley: "Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century", *Nature*, **332** (17), 240-246 (1988)
- 2) James J. MacKenzie, Mohamed T. El-Ashry: "Ill Winds: Airborne Pollutants Toll on Trees and Crops", World Resources Institute (1988)
- 3) 田中敏之: 揮発性有機化合物の環境問題, 塗装工学, **27** (7), 276-287 (1992)
- 4) 田中敏之: 大気中 ppb レベルの揮発性有機化合物分析のための Tenax GC 捕集管の性能について, 大気汚染学会誌, **19**, 439-445 (1984)
- 5) 田中敏之: 吸着捕集した大気試料のキャピラリーカラムへのスプリットレス試料導入法, 大気汚染学会誌, **21**, 305-311 (1986)
- 6) 田中敏之: 並列デュアルキャピラリーカラムを用いた大気中の VOC の分析法, 環境化学, **2** (No. 2), 187-193 (1992)
- 7) Thomas G. Dzubay, Charles W. Lewis, Teri L. Cooner, Robert K. Stevens: Chemical Mass Balance Analysis of Hydrocarbons Measured in The Atlanta Ozone Precursor Study, Presentation at the 84th Annual Meeting of Air & Waste Management, Jun. 16-21 (1991)
- 8) 田中敏之, 今川 隆, 小林 悟: 濃度比類似性比較による大気中の C₆~C₈炭化水素の発生源特性評価法, 日本化学会誌, 312-318, (1990)
- 9) Peter A. Scheff, Richard A. Wadden, Barbara A. Bates, and Paul F. Aronian: Source Fingerprints for Receptor Modeling of Volatile Organics, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, **39** (4), 469-478 (1989)