

川崎市における大気中揮発性有機化合物の調査

Field Measurements of Volatile Organic Compounds in Urban Air at KAWASAKI City

安藤 仁 Hitoshi ANDO
鈴木 茂 Shigeru SUZUKI

キーワード：キャニスター，揮発性有機化合物，有害大気汚染物質，道路沿道
Key words : canister, volatile organic compounds, hazardous air pollution, road

1 はじめに

1997年4月より，低濃度長期暴露による発癌性等の健康影響が懸念される有害大気汚染物質に対応するため，国は大気汚染防止法の一部を改定し施行した。

川崎市では1997年6月より他都市に先駆けて，有害大気汚染物質調査を市内4地点で開始した。この調査によって環境中の汚染物質濃度を把握し情報提供を推進すると共に，有害性を有する汚染物質の排出を抑制し健康に影響を及ぼす恐れ(健康リスク)の低減をめざす。

2 調査の目的

19種類の測定対象物質のうち，ベンゼン等の揮発性有機化合物8物質については「キャニスターの大気捕集による・VOC分析法」を用いて分析している。当モニタリングにおける測定対象物質以外にもキャニスターサンプリングでは多くの物質情報が得られる。これは，発生源の推定やその寄与率を求めるためには重要な情報となりうる。今回，極性物質も含む多く(44物質)の一斉分析を行い，その結果及び汚染状況や発生原因など得られた知見について報告する。

3 調査方法

3.1 分析方法

環境庁編集の『有害大気汚染物質測定マニュアル』に準拠¹⁾

3.1.1 捕集・分析装置

キャニスター：SIS, 電解研磨タイプ(6L)

濃縮・加熱脱着・分析装置：Entech7000+HP5973

3.1.2 分析条件

キャニスターからの採取量400ml

測定モード：SCAN法

測定質量範囲：m/z25～m/z280

GCカラム：HP-1(0.32mm×60m 膜厚1μm)

GC/MSイオン化：EI

3.2 試料採取場所及び採取方法

1997年6月～1998年6月(月1回)以下の4地点(図1)で24時間採取

大師測定所(大師保健所)…固定発生源周辺として

中原測定所(中原保健所)…一般環境として

多摩測定所(登戸小学校)…一般環境として

池上測定所(池上新田公園前)…道路沿道として

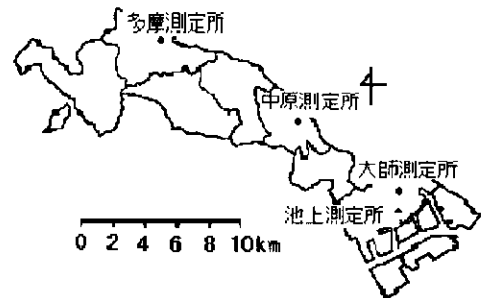


図1 川崎市内測定場所

4 結果

4.1 各化合物濃度の平均濃度

川崎市内の各調査地点における各化合物の平均濃度(期間：1997年6月～1998年6月 計13回)については表1のとおりであった。

本測定においては，測定マニュアルに従って検量線作成時の最低濃度(20～40ppt)を5試料以上測定して，得られた測定値の標準偏差を算出し10倍を定量下限値とした。

測定は定量下限値以上の場合有効とするが，平均値算出にあたっては，定量下限値以下の測定値については定量下限値の1/2を暫定測定値として平均値を算出した。

また，図2に，測定期間通じての濃度変動を常用対数で示した。

環境基準値が定まっている3物質(Benzene=3μg/m³，Trichloroethylene=200μg/m³，Tetrachloroethylene=200μg/m³)のうちBenzeneは基準を上回る結果となった。

4.2 有害大気汚染物質相互の相関関係

次に，測定値が定量下限値以上であった回数が8割以上であった30物質を選び，相互の相関関係について分析するため川崎市における大気中揮発性有機化合物の調査結果解析を行った。結果を表2に示す。

この結果からアルキルベンゼン類間の相関が高いことが分かり同一発生源の可能性を示唆している。TrichloroethyleneとTetrachloroethyleneの両物質については，溶剤等からの汚染が考えられる。また，1,3-Butadieneと相関の高いChloroethaneと1,1,1-Trichloroethaneの2物質については，エチレンと塩化水素を原料にするものの直接の発生源要因は現在のところ不明である。²⁾

表1 川崎市内における各化合物の平均濃度および測定回数(期間:平成9年6月~平成10年6月)

調査物質	採取場所	池上測定所			大師測定所			中原測定所			多摩測定所		
		μg/m ³	ppt	測定回数	μg/m ³	ppt	測定回数	μg/m ³	ppt	測定回数	μg/m ³	ppt	測定回数
1	Freon 12	3.71	738.0	13/13	3.32	660.1	13/13	3.37	669.1	13/13	3.33	661.7	13/13
2	Chloromethane	1.62	770.4	13/13	1.69	806.7	13/13	1.69	806.5	13/13	1.71	816.6	13/13
3	Freon 114	0.14	19.3	12/13	0.13	18.0	12/13	0.12	16.3	12/13	0.12	16.6	12/13
4	Vinylchloride	0.14	53.3	12/13	0.13	50.5	12/13	0.11	44.0	12/13	0.08	29.7	12/13
5	1,3-Butadiene	1.85	820.1	13/13	0.87	385.0	13/13	0.73	323.0	13/13	0.71	314.4	13/13
6	Bromomethane	0.26	65.8	13/13	0.19	48.3	13/13	0.27	67.9	13/13	0.32	81.6	13/13
7	Chloroethane	0.41	151.3	13/13	0.38	141.9	13/13	0.21	79.6	13/13	0.23	85.9	13/13
8	Freon 11	2.00	350.5	13/13	1.75	306.5	13/13	1.73	303.3	13/13	1.75	306.4	13/13
9	Acrylonitrile	0.45	205.5	13/13	0.43	195.7	13/13	0.32	145.3	13/13	0.28	128.8	13/13
10	1,1-Dichloroethene	0.08	20.7	10/13	0.05	13.5	7/13	0.05	12.1	4/13	0.04	10.3	7/13
11	Dichloromethane	6.54	1851.4	13/13	4.29	1214.0	13/13	5.38	1521.6	13/13	4.60	1301.5	13/13
12	3-Chloro-1-Propene	0.87	272.2	13/13	0.70	221.2	13/13	0.46	144.9	13/13	0.45	142.3	13/13
13	Freon 113	1.02	131.2	13/13	1.30	166.8	13/13	1.05	134.7	13/13	1.44	184.7	13/13
14	1,1-Dichloroethane	0.04	9.3	5/13	0.03	8.5	5/13	0.03	6.9	4/13	0.02	5.0	1/13
15	cis-1,2-Dichloroethene	0.03	7.6	3/13	0.03	7.3	4/13	0.03	7.7	4/13	0.02	6.0	2/13
16	Chloroform	0.47	94.2	13/13	0.43	85.7	13/13	0.49	98.2	13/13	0.53	106.3	13/13
17	1,2-Dichloroethane	0.21	50.9	13/13	0.22	53.8	13/13	0.17	40.9	13/13	0.14	33.5	13/13
18	1,1,1-Trichloroethane	1.33	240.3	13/13	0.88	158.4	13/13	1.06	190.3	13/13	0.97	174.8	13/13
19	Benzene	6.52	2006.2	13/13	5.03	1547.5	13/13	4.17	1283.3	13/13	4.11	1265.5	13/13
20	Carbontetrachloride	1.48	231.6	13/13	0.81	126.8	13/13	1.02	159.7	13/13	0.79	124.1	13/13
21	1,2-Dichloropropane	0.44	68.9	12/13	0.42	66.0	12/13	0.72	113.1	12/13	0.16	25.2	12/13
22	Trichloroethylene	4.18	764.0	13/13	3.16	578.5	13/13	4.13	755.7	13/13	2.46	450.7	13/13
23	cis-1,3-Dichloropropene	0.15	32.5	8/13	0.15	31.5	8/13	0.10	20.6	9/13	0.08	17.3	9/13
24	trans-1,3-Dichloropropene	0.13	27.5	4/13	0.11	23.9	3/13	0.08	17.4	6/13	0.07	14.3	4/13
25	1,1,2-Trichloroethane	0.03	6.0	2/13	0.03	5.5	1/13	0.03	5.9	2/13	0.03	5.4	0/13
26	Toluene	35.11	9159.4	13/13	26.26	6850.8	13/13	26.63	6948.3	13/13	30.12	7856.7	13/13
27	1,2-Dibromoethane	0.05	6.4	1/13	0.04	5.7	0/13	0.05	6.1	3/13	0.05	5.9	2/13
28	Tetrachloroethylene	1.64	238.1	13/13	1.63	236.4	13/13	2.15	311.9	13/13	1.97	285.7	13/13
29	Chlorobenzene	0.08	17.0	8/13	0.07	14.1	7/13	0.06	12.4	7/13	0.05	10.4	7/13
30	Ethylbenzene	10.47	2370.5	13/13	6.35	1438.9	13/13	5.58	1262.9	13/13	10.37	2348.7	13/13
31	m,p-Xylene	6.59	1491.4	13/13	3.95	895.5	13/13	3.99	904.5	13/13	6.60	1494.3	13/13
32	Styrene	1.17	269.5	13/13	0.75	173.8	13/13	0.93	215.2	13/13	0.79	183.0	13/13
33	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.06	9.1	4/13	0.06	8.3	5/13	0.06	8.2	6/13	0.05	7.5	5/13
34	o-Xylene	5.26	1191.7	13/13	3.02	682.9	13/13	3.44	778.5	13/13	5.72	1295.8	13/13
35	3-Ethyltoluene	3.39	678.8	13/13	1.82	364.2	13/13	2.06	412.5	13/13	2.03	405.2	13/13
36	4-Ethyltoluene	1.46	292.5	13/13	0.82	164.0	13/13	0.93	185.6	13/13	0.92	183.8	13/13
37	1,3,5-Trimethylbenzene	1.45	289.6	13/13	0.81	162.2	13/13	0.92	183.2	13/13	0.88	175.2	13/13
38	1,2,4-Trimethylbenzene	5.25	1050.2	13/13	2.87	574.1	13/13	3.01	601.8	13/13	2.88	576.2	13/13
39	Benzyl chloride	0.07	13.7	2/13	0.09	17.1	5/13	0.10	18.1	6/13	0.08	15.0	4/13
40	1,3-Dichlorobenzene	0.03	4.5	2/13	0.03	4.2	3/13	0.02	3.4	1/13	0.03	4.2	1/13
41	1,4-Dichlorobenzene	2.60	424.6	13/13	2.73	445.7	13/13	3.89	636.5	13/13	3.45	564.4	13/13
42	1,2-Dichlorobenzene	0.07	11.5	9/13	0.18	28.8	10/13	0.06	10.6	8/13	0.05	8.8	7/13
43	1,2,4-Trichlorobenzene	0.06	8.5	7/13	0.07	9.4	6/13	0.06	8.3	6/13	0.06	7.9	7/13
44	Hexachloro-1,3-butadiene	0.07	6.4	4/13	0.09	8.4	6/13	0.08	7.4	3/13	0.10	9.1	6/13

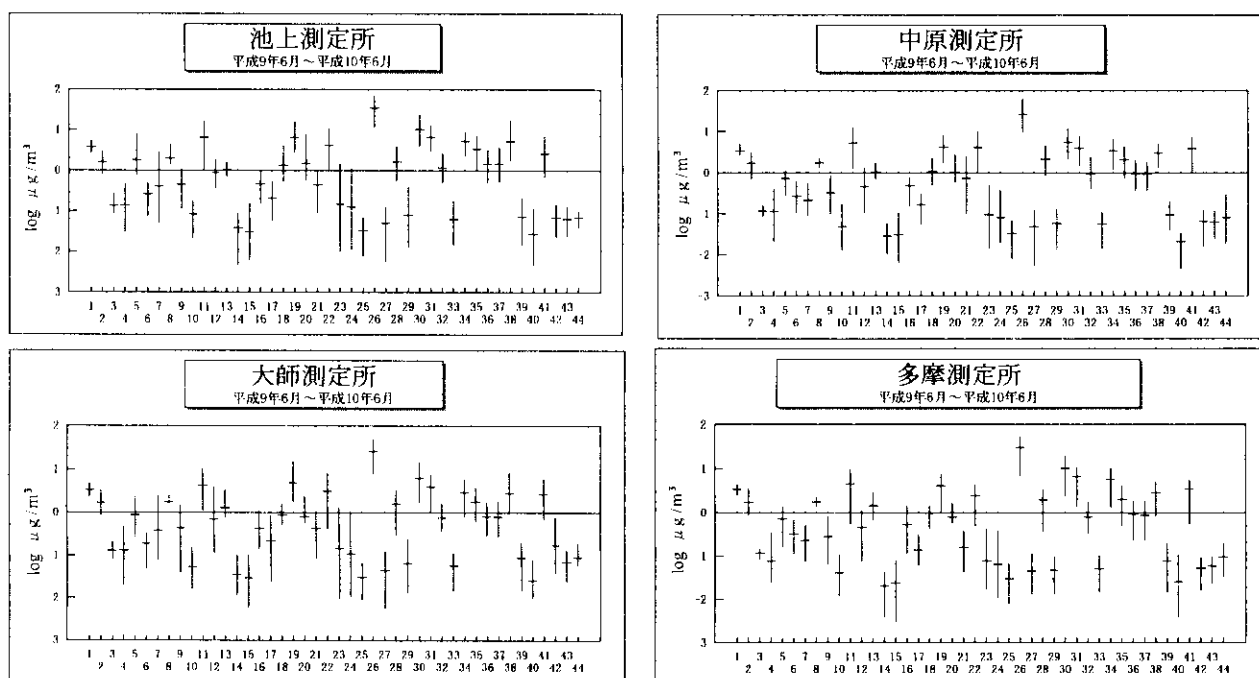


図2 各測定所における濃度変動(横軸の番号は表1の調査物質と同じ)

表2 測定物質間の相関係数

単相関	1	2	3	④	⑤	6	7	8	⑨	⑩	11	12	⑬	⑭	15
1 Freon 12	1.00														
2 Chloromethane	-0.11	1.00													
3 Freon 114	-0.05	0.28	1.00												
④ Vinylchloride	-0.28	0.44	0.36	1.00											
⑤ 1,3-Butadiene	0.18	0.38	-0.54	0.03	1.00										
6 Bromomethane	0.30	0.39	0.11	-0.10	0.21	1.00									
7 Chloroethane	-0.03	0.36	0.48	-0.10	0.82	0.16	1.00								
8 Freon 11	0.56	0.05	0.23	-0.20	0.05	0.32	-0.04	1.00							
⑨ Acrylonitrile	-0.12	0.63	0.20	0.37	0.39	0.13	0.38	-0.07	1.00						
⑩ Dichloromethane	0.69	-0.09	-0.25	-0.39	0.27	0.35	0.10	0.40	-0.10	1.00					
11 3-Chloror-1-propylene	0.10	0.09	0.17	-0.22	0.48	-0.02	0.71	0.01	0.38	0.22	1.00				
12 Freon 113	0.22	0.07	-0.21	0.03	0.01	0.15	-0.03	0.01	0.06	0.31	-0.05	1.00			
⑬ Chloroform	0.41	-0.10	-0.13	-0.22	0.17	0.31	0.09	0.19	-0.11	0.53	0.05	0.49	1.00		
⑭ 1,2-Dichloroethane	-0.04	0.36	-0.05	0.65	0.19	0.03	0.09	-0.09	0.50	0.08	0.08	0.41	0.03	1.00	
15 1,1,1-Trichloroethane	0.45	0.17	0.26	-0.31	0.77	0.44	0.65	0.19	0.17	0.69	0.42	0.12	0.42	0.04	1.00
⑯ Benzene	0.55	-0.00	-0.13	-0.31	0.34	0.22	0.25	0.25	0.32	0.68	0.54	0.17	0.29	0.14	0.61
17 Carbontetrachloride	0.04	-0.17	0.17	0.07	-0.00	0.11	-0.04	-0.05	-0.07	-0.02	0.10	-0.01	0.16	-0.03	0.02
18 1,2-Dichloropropane	0.30	-0.18	-0.16	-0.17	0.01	0.02	-0.02	0.23	-0.12	0.37	-0.00	-0.08	0.19	0.06	0.21
⑰ Trichloroethylene	0.57	-0.06	-0.36	-0.14	0.06	0.21	-0.15	0.34	-0.21	0.85	-0.04	0.22	0.35	0.25	0.42
20 Toluene	0.65	-0.05	-0.36	-0.34	0.13	0.27	-0.02	0.09	-0.00	0.73	0.17	0.29	0.23	0.05	0.46
⑱ Tetrachloroethylene	0.40	0.18	-0.42	-0.00	0.02	0.30	-0.14	0.04	-0.09	0.69	-0.13	0.54	0.38	0.37	0.34
22 Ethylbenzene	0.45	0.12	-0.15	-0.15	0.15	0.37	-0.01	0.19	-0.06	0.44	-0.03	0.34	0.23	0.02	0.29
23 m, p-Xylene	0.53	0.07	-0.20	-0.16	0.13	0.40	-0.06	0.22	-0.12	0.54	-0.02	0.37	0.29	0.03	0.33
24 Styrene	0.12	0.56	0.16	0.60	0.21	0.20	0.03	0.40	0.32	0.03	-0.10	0.08	-0.04	0.35	-0.04
25 o-Xylene	0.49	0.07	-0.07	-0.18	0.16	0.52	0.01	0.21	-0.11	0.48	0.02	0.31	0.27	-0.03	0.38
26 3-Ethyltoluene	0.50	-0.08	-0.23	-0.21	0.13	0.03	-0.10	0.21	0.05	0.53	0.17	0.18	0.16	-0.01	0.30
27 4-Ethyltoluene	0.53	-0.06	-0.18	-0.16	0.16	0.05	-0.12	0.27	-0.10	0.55	0.07	0.19	0.23	-0.04	0.25
28 1,3,5-Trimethylbenzene	0.48	-0.13	-0.32	-0.24	0.12	0.02	-0.15	0.19	-0.17	0.63	0.02	0.22	0.22	-0.04	0.27
29 1,2,4-Trimethylbenzene	0.40	0.00	-0.14	-0.16	0.12	0.06	-0.09	0.29	-0.04	0.45	0.00	0.17	0.09	-0.07	0.19
30 1,4-Dichlorobenzene	0.56	0.22	-0.40	-0.06	-0.00	0.43	-0.09	0.18	0.01	0.72	-0.01	0.40	0.47	0.26	0.41

単相関	⑯	17	18	⑰	20	⑱	22	23	24	25	26	27	28	29	30
⑯ Benzene	1.00														
17 Carbontetrachloride	0.04	1.00													
18 1,2-Dichloropropane	0.24	-0.03	1.00												
⑰ Trichloroethylene	0.42	-0.11	0.38	1.00											
20 Toluene	0.59	-0.05	0.16	0.65	1.00										
⑱ Tetrachloroethylene	0.30	-0.12	0.15	0.80	0.65	1.00									
22 Ethylbenzene	0.21	-0.16	-0.05	0.40	0.69	0.49	1.00								
23 m, p-Xylene	0.26	-0.08	-0.01	0.49	0.76	0.57	0.98	1.00							
24 Styrene	-0.07	-0.06	0.05	0.15	-0.01	0.19	0.23	0.22	1.00						
25 o-Xylene	0.22	0.10	-0.05	0.37	0.67	0.46	0.89	0.94	0.18	1.00					
26 3-Ethyltoluene	0.55	-0.05	0.17	0.43	0.61	0.35	0.53	0.57	0.19	0.48	1.00				
27 4-Ethyltoluene	0.34	-0.09	0.16	0.53	0.56	0.42	0.61	0.65	0.28	0.54	0.92	1.00			
28 1,3,5-Trimethylbenzene	0.36	-0.10	0.13	0.63	0.62	0.52	0.63	0.68	0.18	0.56	0.82	0.91	1.00		
29 1,2,4-Trimethylbenzene	0.28	-0.10	0.12	0.41	0.47	0.33	0.63	0.62	0.31	0.53	0.80	0.86	0.91	1.00	
30 1,4-Dichlorobenzene	0.46	-0.14	0.27	0.73	0.64	0.81	0.43	0.53	0.13	0.49	0.36	0.38	0.42	0.29	1.00

相関が高い化合物

順位 r値

1	0.98	Ethylbenzene	m, p-Xylene
2	0.94	m, p-Xylene	o-Xylene
3	0.92	3-Ethyltoluene	4-Ethyltoluene
4	0.91	1,3,5-Trimethylbenzene	1,2,4-Trimethylbenzene
5	0.91	4-Ethyltoluene	1,3,5-Trimethylbenzene
6	0.89	Ethylbenzene	o-Xylene
7	0.86	4-Ethyltoluene	1,2,4-Trimethylbenzene
8	0.85	Dichloromethane	Trichloroethylene
9	0.82	3-Ethyltoluene	1,3,5-Trimethylbenzene
10	0.82	1,3-Butadiene	Chloroethane
11	0.81	Tetrachloroethylene	1,4-Dichlorobenzene
12	0.80	3-Ethyltoluene	1,2,4-Trimethylbenzene
13	0.80	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
14	0.77	1,3-Butadiene	1,1,1-Trichloroethane
15	0.76	Toluene	m, p-Xylene

4.3 有害大気汚染物質因子解析

各測定所での潜在因子を抽出し、汚染要因を浮上させるために2つの潜在因子の解析をおこなった。解析結果を表3-1に示す。

因子付加量から判断して、第1因子はFreonや溶剤系のTetrachloroethyleneとTrichloroethyleneを除けば、TolueneやXyleneなどの石油化学工業の原料・製品あるいは、自動車からの排出ガスを原因とするグループであり、第2因子は1,2-Dichloroethaneを原料とするVinylchloride生成と、並びに1,3-Butadiene, Acrylonitrile, Styreneなどを原料とする合成ゴム生成のグループと考えることができる。

池上測定所の測定濃度は、他の測定所よりも高いため、因子得点も相対的に高くなっているが、第1, 第2両因子を原因とする汚染を示唆しており、大師測定所では、ABS合成ゴム(アクリロニリル, 1,3-ブタジエン, スレン重合ゴム)生成などを原因とする汚染が第2因子得点から示唆される。最後に、各測定所における因子得点を表3-2に示す。

表3-1 有害大気汚染物質因子解析結果

因子1		因子2	
変数名(調査物質名)	因子負荷量	変数名(調査物質名)	因子負荷量
Dichloromethane	0.92	Chloroethane	0.83
Freon 12	0.85	1,3-Butadiene	0.77
1,2,4-Trimethylbenzene	0.85	Acrylonitrile	0.72
Toluene	0.84	Chloromethane	0.69
1,3,5-Trimethylbenzene	0.83	Freon 114	0.67
m, p-Xylene	0.83	1,1,1-Trichloroethane	0.51
1,4-Dichlorobenzene	0.81	3-Chloropropylene	0.47
Tetrachloroethylene	0.81	Bromomethane	0.43
Trichloroethylene	0.80	Styrene	0.39
o-Xylene	0.76	1,2-Dichloroethane	0.36
Ethylbenzene	0.76	Vinylchloride	0.34
4-Ethyltoluene	0.76		
3-Ethyltoluene	0.70		
Freon 11	0.69		
Benzene	0.68		

表3-2 因子得点表

測定所	因子No. 1	測定所	因子No. 2
池上	0.49	池上	0.40
大師	-0.35	大師	0.02
中原	0.14	中原	-0.13
多摩	0.05	多摩	0.25

5 おわりに

5.1 まとめ

「キャニスターの大気捕集による-VOC分析法」を用い、優先取組8物質を含む44物質を分析した結果、次のような知見が得られた。

- (1) 測定44物質のうち、30物質が十分な精度を持って測定ができることが分かった。
- (2) 環境基準値が定められた3物質のうちBenzeneについては基準値を上回る値が検出されている。また、優先取組物質のうち1,3-Butadieneの汚染が進んでいた。
- (3) 相関係数から判断してアルキルベンゼン類は同一発生源の可能性を示唆していた。
- (4) 因子解析の結果、汚染の潜在的因子として「石油化学工業の原料・製品あるいは、自動車からの排出ガスを原因とするグループ」と「Vinylchloride生成並びに合成ゴム生成のグループ」の2つに大きく因子を分けることができ、池上測定所では両因子を原因とする汚染が示唆された。

5.2 今後の取り組み

今後は本キャニスターサンプリングを利用して、光化学反応性物質などの分析に取り組み、収集した情報の解析精度を向上させ、確実な抑制対策のための情報提供に努める。

文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課編：有害大気汚染物質測定マニュアル 1997
- 2) 星 純也 泉川碩雄：東京都における有害大気汚染物質の実態調査(その1) 東京都環境科学研究所年報 1997, p65-73.