

秋田県における大気中揮発性有機化合物（VOCs）の発生源特徴 —平成14年度～18年度のモニタリング調査結果のPMF法解析から—

斉藤勝美

揮発性有機化合物（VOCs）大気モニタリングデータのPMF（Positive Matrix Factorization）法による発生源寄与解析を行った。その結果、VOCsの形成に寄与している発生源の影響の程度を定量的に把握することができた。調査地点によって発生源の特徴は異なり、大館一般環境大気測定局のVOCsは自動車排ガスの影響が70%，“ヒト”の生活による影響が20%と見積もられた。一方、同じ一般環境大気測定局でも船川の場合は、自動車排ガスや“ヒト”の生活による影響がほとんどみられないバックグラウンド地域の様相であった。自動車排出ガス測定局である横手は、まさに自動車排ガスの影響が80%以上を占めていた。

1. はじめに

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正に伴い、地方公共団体は有害大気汚染物質による大気汚染の把握に努めなければならないと定められた。これを受けて地方公共団体では、有害大気汚染物質のモニタリング調査を実施している。秋田県でも、有害大気汚染物質のうち優先取組物質である揮発性有機化合物（VOCs）のモニタリング調査を平成9年10月から開始した。VOCsモニタリング調査の測定化合物は、当初ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなど9化合物であったが、平成10年4月からは米国EPAでのVOCsの分析法TO-14A¹⁾に定められている化合物も加えた44化合物について毎月測定を行っている。

VOCsモニタリングデータは、環境基準が定められているジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの4化合物に対する基準適否の評価の他、VOCsの季節変動、経年的な推移の把握に用いられている。最近では、VOCsの対策効果や効率的な削減対策を行うために、モニタリングデータと事業者等の排出抑制対策のための「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」（PRTR法）による排出量データとの比較検討²⁾や主成分分析法によるVOCsの特徴解析³⁾がされている。しかしながら、発生源寄与解析を行い、VOCsを形成している発生源特徴の把握までは行われていない。そこで、大気粒子や酸性降下物の発生源寄与解析^{4,5)}に

使用されているPMF（Positive Matrix Factorization）法を用いて、VOCsモニタリングデータの時系列的な発生源寄与解析を行い、発生源特徴の把握を試みた。ここでは、平成14年度から18年度のVOCsモニタリング調査結果の概況とPMF法解析から得られた発生源寄与から発生源の特徴を述べる。

2. VOCsモニタリング調査結果の概要

VOCsモニタリング調査の地点は図1に示した大館、男鹿及び横手の3ヶ所で、調査は毎月1回行われている。VOCsは高真空化したステンレス製容器（キャニスター）に、加圧ポンプとマスフローコントローラーを用いて24時間一定流量で加圧採取し、その測定はキャニスターGC/MS法である。

平成14年度～18年度のVOCsモニタリング調査結果⁶⁻¹⁰⁾を表1に示した。表1では、調査地点3ヶ所での44VOCsの測定値の変動幅が分かるように測定値を濃度範囲（最小値～最大値）で表した。CFC-12, CFC-114, クロロメタン, CFC-11, CFC-113及び四塩化炭素の6化合物は、濃度範囲がそれほど大きくなく、月・年変動による変化が少ないものとかんがえられる。これら6化合物の濃度は人為的な汚染の影響が少ないと考えられる白神山地における調査結果¹¹⁾と同程度である。1,1-ジクロロエチレン, 3-クロロ-1-プロペン, 1,1-ジクロロエタン, シス-1,2-ジクロロエチレン, シス-1,3-ジクロロプロペン, トランス-1,3-ジクロロプロペン, 1,2-ジブromoエ

タン, 1,1,2,2,-テトラクロロエタン, 1,3-ジクロロベンゼン, ベンジルクロライド及びヘキサクロロ-1,3-ブタジエンの11化合物は, 不検出或いは定量下限値以下の値となっている。上述した

化合物を除く, 27化合物の濃度範囲は数倍から数十倍である。

表1 モニタリング調査地点における VOCs 濃度 (平成14年度~18年度)

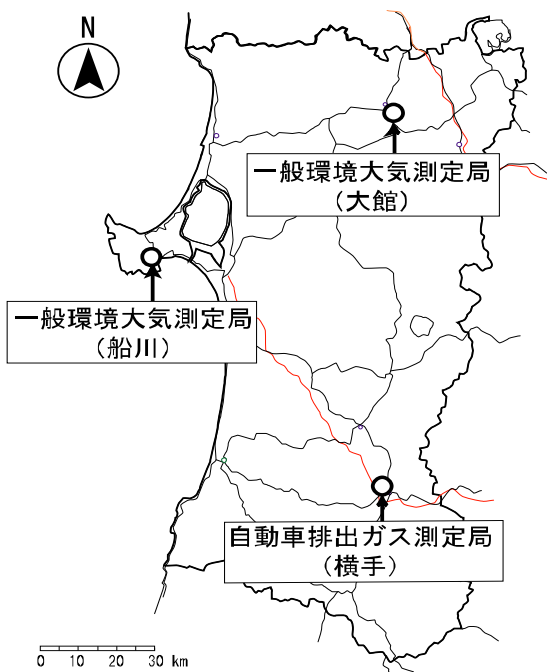


図1 VOCs モニタリング調査地点

Compound	Concentration (ppbv)		
	Odate St.	Funagawa St.	Yokote St.
CFC-12	0.488 - 0.652	0.477 - 0.591	0.462 - 0.653
CFC-114	0.013 - 0.019	0.014 - 0.018	0.014 - 0.019
Chloromethane	0.433 - 0.640	0.426 - 0.659	0.399 - 0.664
Vinyl chloride	ND - 0.020	ND - 0.021	ND - 0.013
1,3-Butadiene	0.009 - 0.215	<0.005 - 0.025	0.008 - 0.195
Bromomethane	0.007 - 0.029	0.007 - 0.423	0.007 - 0.026
Chloroethane	<0.005 - 0.027	<0.005 - 0.020	<0.005 - 0.110
CFC-11	0.219 - 0.291	0.212 - 0.280	0.206 - 0.284
CFC-113	0.068 - 0.095	0.068 - 0.090	0.066 - 0.099
1,1-Dichloroethylene	ND - 0.005	ND	ND
3-Chloro-1-propene	ND	ND	ND
Dichloromethane	0.039 - 0.599	0.039 - 0.203	0.040 - 0.333
Acrylonitrile	<0.005 - 0.019	ND - 0.014	ND - 0.025
1,1-Dichloroethane	ND - 0.002	ND - 0.002	ND - 0.002
cis-1,2-Dichloroethylene	ND	ND	ND
Chloroform	0.010 - 0.053	0.010 - 0.141	0.010 - 0.029
1,1,1-Trichloroethane	0.013 - 0.037	0.013 - 0.035	0.013 - 0.037
Carbon tetrachloride	0.078 - 0.110	0.078 - 0.113	0.078 - 0.167
1,2-Dichloroethane	0.005 - 0.052	<0.005 - 0.029	0.003 - 0.043
Benzene	0.08 - 0.84	0.09 - 0.42	0.14 - 0.85
Trichloroethylene	<0.005 - 0.026	<0.005 - 0.025	<0.005 - 0.094
1,2-Dichloropropane	ND - 0.030	ND - 0.014	ND - 0.016
cis-1,3-Dichloropropene	ND - <0.001	ND - 0.005	ND - 0.005
Toluene	0.14 - 2.35	0.09 - 0.74	0.43 - 4.99
trans-1,3-Dichloropropene	ND	ND - 0.002	ND - <0.001
1,1,2-Trichloroethane	ND - 0.043	ND - 0.001	ND - 0.002
Tetrachloroethylene	0.002 - 0.016	0.003 - 0.013	0.003 - 0.015
1,2-Dibromoethane	ND	ND - <0.001	ND
Chlorobenzene	ND - 0.023	ND - 0.026	ND - 0.019
Ethylbenzene	0.031 - 0.467	0.009 - 0.349	0.069 - 0.619
m/p-Xylene	0.05 - 1.24	0.01 - 0.35	0.08 - 1.11
o-Xylene	0.026 - 0.597	0.009 - 0.149	0.038 - 0.454
Styrene	<0.01 - 0.35	<0.01 - 0.02	<0.01 - 0.13
1,1,2,2-Tetrachloroethane	ND - 0.006	ND - 0.006	ND - 0.008
4-Ethyltoluene	0.027 - 0.578	<0.005 - 0.689	0.034 - 0.606
1,3,5-Trimethylbenzene	0.008 - 0.153	0.001 - 0.244	0.010 - 0.210
1,2,4-Trimethylbenzene	0.028 - 0.580	0.004 - 1.081	0.030 - 0.730
1,3-Dichlorobenzene	ND - 0.001	ND - 0.001	ND - <0.001
1,4-Dichlorobenzene	0.010 - 0.494	<0.005 - 0.150	<0.005 - 0.178
Benzyl chloride	ND	ND	ND
1,2-Dichlorobenzene	ND - 0.012	ND - 0.014	ND - 0.025
1,2,4-Trichlorobenzene	ND - 0.005	ND - 0.004	ND - <0.005
Hexachloro-1,3-butadiene	ND	ND	ND

3. PMF 法解析に使用したデータ

解析に使用した VOCs モニタリングデータは, VOCs モニタリング調査を実施している大館一般環境大気測定局, 船川一般環境大気測定局及び横手自動車排出ガス測定局において, 毎月測定された平成14年4月~平成19年3月の5ヶ年間の測定値である。解析の対象とした VOCs は, 月・年変動があまりみられない CFC-12, CFC-114, クロロメタン, CFC-11,

CFC-113 及び四塩化炭素の6化合物と不検出或いは定量下限値以下の値である 1,1-ジクロロエチレン, 3-クロロ-1-プロペンなど11化合物を除く, 27化合物である。

4. PMF 法解析

PMF 法は因子負荷量と因子得点に非負 (最小二乗法での「拘束」条件) 制約をかけた因子分析法で, 観測点での実測値から物理的に

意味のある共通変動因子を抽出できること、測定データの誤差を考慮できること、時系列の解析ができること、などの利点を有している。因子の抽出は最小二乗法を使い、

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m ((X_{ij} - \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj}) / S_{ij})^2$$

を最小にすることによって行われる。ここで、i はサンプル数、j は成分（解析の対象とした VOCs）、k は各因子に対応する。

PMF 法解析では VOCs 測定値 (X_{ij}) とその測定誤差 (S_{ij})、予測される因子数 (p) を PMF モデル (EPA PMF 1.1) ¹²⁾ に入力し、因子得点 (G_{ik}) と因子負荷量 (F_{kj}) を求めた。ここでは、 $\sum F_j=1$ の条件を設定し、因子数 p は因子数を 5~10 まで変化させて検討した結果、最適な結果が得られた 5 とした。

5. 結果及び考察

5.1 PMF 法解析で得られた各因子の特徴

図 2 に、各因子に対する VOCs の因子負荷量（寄与度合）を示した。因子 1 はベンゼンの因子負荷量で 45% を占め、ジクロロメタンを加えると 60% である。ベンゼンは石油化学工業の基

礎的な物質であり、ジクロロメタンは金属機器の洗浄剤として金属加工業で使用されていることから、因子 1 は石油化学工業と金属加工業からの影響を示していると考えられる。因子 2 はトルエン、エチルベンゼン、m/p-キシレン、4-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンで 80% を占めている。これらはプラスチック製品の塗装ブースから排出されている主体物質 ¹³⁾ であることから、因子 2 はプラスチック製品製造工場或いは自動車修理工場からの影響を表していると考えられる。因子 3 はジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジクロロベンゼンで 60% となっている。ジクロロメタン、ベンゼン、トルエンは溶剤であり、1,4-ジクロロベンゼンは防虫剤、消臭剤の原料である。因子 3 は“ヒト”の生活に起因していると推察される。因子 4 はトルエンと m/p-キシレンで 70% を占めている。これらは自動車排ガスに含まれており、しかもトルエンはガソリンの添加剤になっていることから、自動車排ガスの影響、特にガソリンエンジン車からのものを示していると考えられる。因子 5 はトルエンで 40% を占め、ベンゼンを加えると 60% である。因子 5 も自動車排ガスの影響をみせていると思われる。

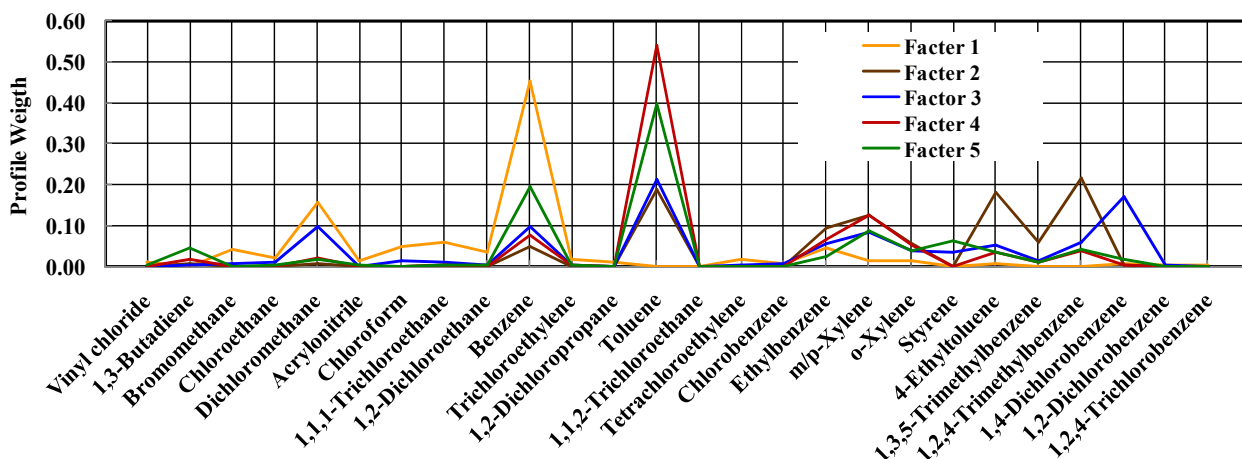


図 2 各因子に対する VOCs の因子負荷量（寄与度合）

5.2 因子濃度の時経列変化

図 3 に、因子 1~5 の因子得点から求めた因子寄与濃度の合計と VOCs 測定値の合計を示した。図 3 では、凡例の Odate St. A, Funagawa St. A, Yokote St. A は、それぞれの調査地点での VOCs 測定値の合計 (Analysis contribution) を示

す。Odate St. F, Funagawa St. F, Yokote St. F は、因子寄与濃度の合計 (Factor contribution) を表している。

大館と船川の一般環境大気測定局では、因子寄与濃度と測定値は一致している。横手自動車排出ガス測定局は、因子寄与濃度が測定値より

も低いところが数か所みられるものの、全体的にみれば因子寄与濃度は測定値とほぼ一致している。したがって、因子1~5でVOCs測定値を説明できていると考えられる。

図4に、合計の因子寄与濃度の半分以上を占め、自動車排ガスの影響を表している因子4の時系列変化を示した。また図5には因子4と同じく自動車排ガスの影響をみせている因子5の時系列変化を示した。因子4と因子5で、合計の因子寄与濃度の80%以上を占める。

図4では、横手自動車排出ガス測定局は、一般環境大気測定局に比べて数倍高い濃度を示し、時系列変化に規則性はみられない。一方、図5は、横手自動車排出ガス測定局よりも大館一般環境大気測定局が高く、晩秋から冬季に因子寄与濃度が高くなる傾向がみられる。これは、北国特有の降雪と積雪による自動車走行の低速化及び渋滞に起因している可能性が考えられる。

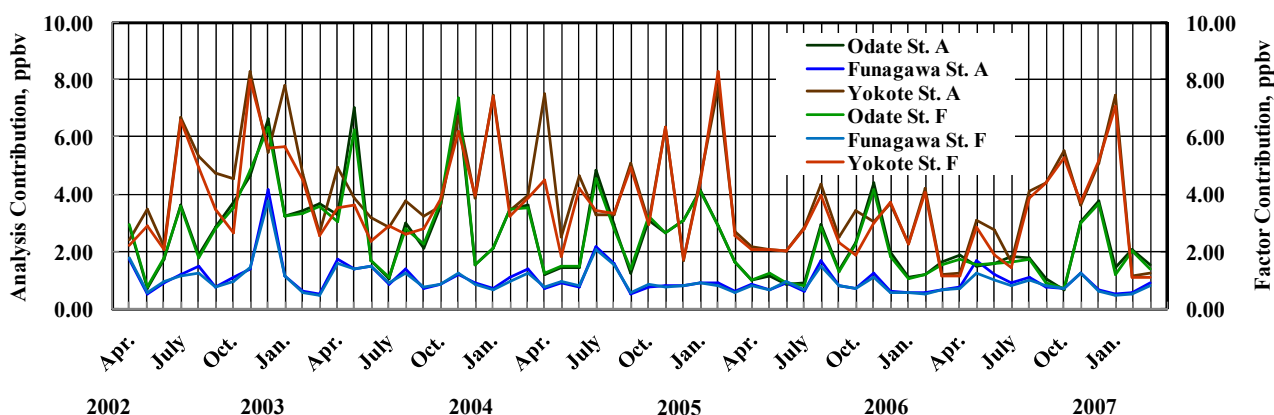


図3 因子1~5の因子寄与濃度合計値と測定値の比較 (Aは測定値；Fは因子寄与濃度合計値)

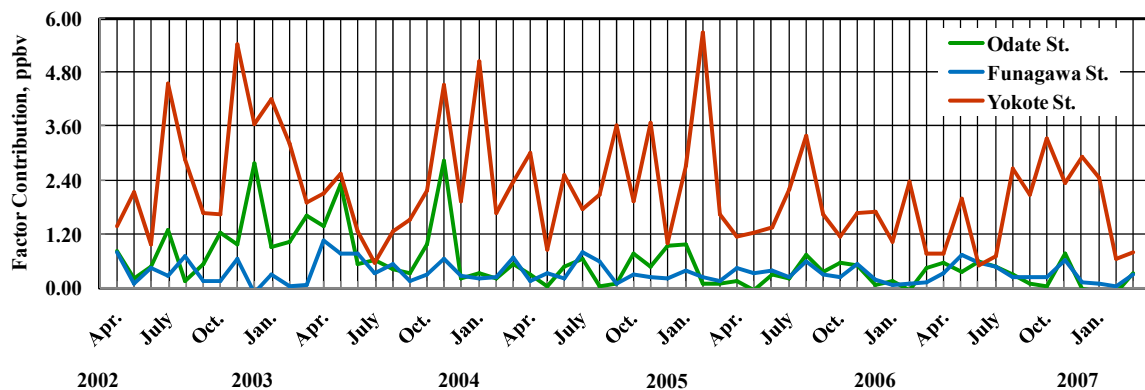


図4 因子4の因子寄与濃度

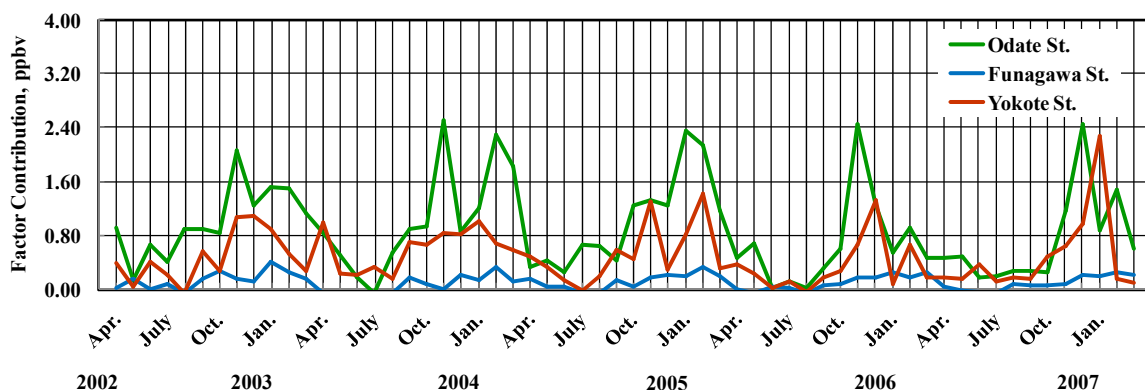


図5 因子5の因子寄与濃度

5.3 VOCs の発生源特徴

図6は、各調査地点における因子1～5の因子寄与濃度を区別して積算したものである。因子寄与濃度の特徴は各調査地点で大きく異なっているが、因子1の因子寄与濃度は調査地点による違いはなく、時経列変化もみえない。この因子1のVOCsは、大気中のVOCsのベースになっていると考えられる。調査地点によって大きく違いをみせているのは、因子3～5の因子寄与濃度である。因子3と因子5は大館一般環境大気測定局、因子4は横手自動車排出ガス測定局が他の調査地点に比べて際立って高い。

VOCsの発生源特徴としては、大館一般環境大気測定局の場合には、“ヒト”の生活と自動車排ガスによって大部分のVOCsは形成されていると考えられる。船川一般環境大気測定局は、“ヒト”の生活、自動車排ガスの影響がほとんどなく、まさにバックグラウンド地域の様相を呈している。これは、船川一般環境大気測定局が海に面する高台に位置していることによると推察される。横手自動車排出ガス測定局は、まさに自動車排ガスによって大部分のVOCsが形成されている。

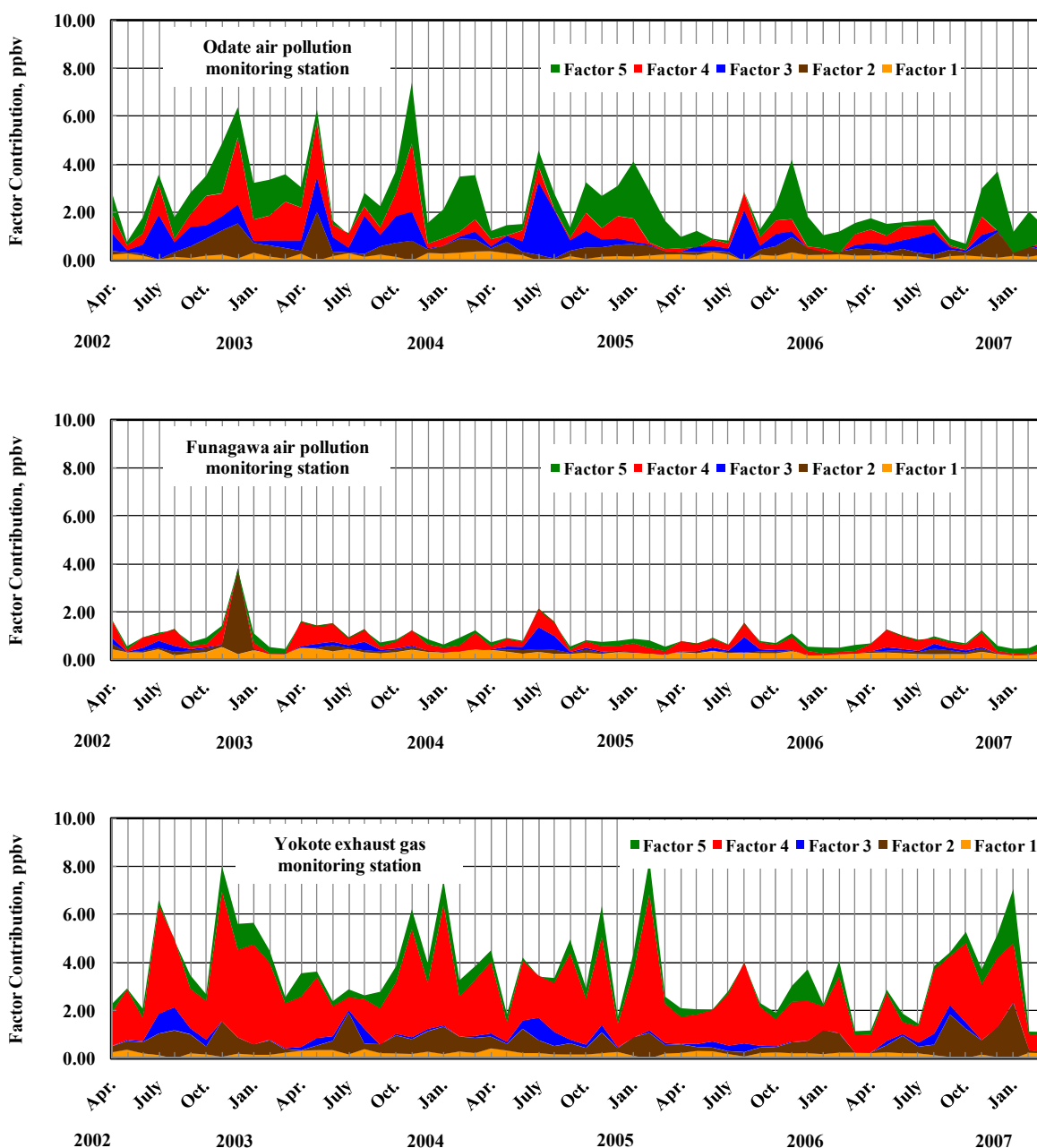


図6 各調査地点における各因子の因子寄与濃度

6. まとめ

VOCs 大気モニタリングデータの PMF 法による発生源寄与解析を行った。その結果、VOCs の形成に寄与している発生源の影響の程度を定量的に把握することができた。調査地点によって発生源の特徴は異なり、大館一般環境大気測定局の VOCs は自動車排ガスの影響が 70%，“ヒト”の生活による影響が 20%と見積もられた。一方、同じ一般環境大気測定局でも船川の場合は、自動車排ガスや“ヒト”の生活による影響がほとんどみられないバックグラウンド地域の様相であった。自動車排出ガス測定局である横手は、まさに自動車排ガスの影響が 80%以上を占めた。

VOCs モニタリングデータは、経時変化、地域差、発生源の寄与度合など様々な情報を含んでいるにもかかわらず、環境基準の適否や季節変動、経年的な推移の把握に用いられている程度である。モニタリングデータは有用な情報であり、データの収集には時間と多額な経費が費やされている。こうしたモニタリングデータを、大気汚染物質の効率的な削減対策や対策効果に、どう活用していくかは大きな課題と考えられる。

参考文献

- 1) U.S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography (TO-14A), 1997.
- 2) 岡田泰史, 吉岡昌徳: PRTR データと環境濃度の比較による大気中揮発性有機化合物の評価, 兵庫県立健康環境科学研究センター紀要, 1, 2004, 67-77.
- 3) 宇野克之, 藤田慎二郎, 泉 喜子, 青木平八郎, 二宮 久: 愛媛県における大気中揮発性有機化合物 (VOCs) 濃度の現況及び特徴, 平成 17 年度愛媛県立衛生環境研究所年報, 8, 2005, 37-42.
- 4) G. Kurtis et al.: Analysis of air quality data using positive matrix factorization, Environ. Sci. Technol., 33, 1999, 635-641.
- 5) 村尾直人, 山形 定, 太田幸雄, 原 宏: PMF (Positive Matrix Factorization) による分類と後退流跡線を用いた日本の降水化学データの解析 (1) 方法, 第 48 回大気環境学会年会講演要旨集, 2007, pp. 335.
- 6) 佐藤昌則, 和田佳久, 斉藤勝美: 平成 14 年度大気中揮発性有機化合物 (VOCs) モニタリング調査, 秋田県環境センター年報, 30, 2002, 28-31.
- 7) 佐藤昌則, 和田佳久, 斉藤勝美: 平成 15 年度大気中揮発性有機化合物 (VOCs) モニタリング調査, 秋田県環境センター年報, 31, 2003, 26-28.
- 8) 佐藤昌則, 和田佳久, 斉藤勝美: 平成 16 年度大気中揮発性有機化合物 (VOCs) モニタリング調査, 秋田県環境センター年報, 32, 2004, 26-28.
- 9) 桜庭恭司, 和田佳久, 斉藤勝美: 平成 17 年度大気中揮発性有機化合物 (VOCs) モニタリング調査, 秋田県健康環境センター年報, 1, 2005, 119-121.
- 10) 桜庭恭司, 斉藤勝美: 平成 18 年度大気中揮発性有機化合物 (VOCs) モニタリング調査, 秋田県健康環境センター年報, 2, 2006, 94-96.
- 11) 斉藤勝美, 和田佳久: 白神山地における大気中の VOCs (44 化合物) 濃度, 第 40 回大気環境学会年会講演要旨集, 1991, pp. 589.
- 12) U.S. EPA: <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.htm>
- 13) 産業技術総合研究所: 塗装現場における VOC 排出実態と簡易型吸着回収装置の開発, 2007.