

## 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

宇野克之 藤田慎二郎\* 泉 喜子 青木平八郎 二宮 久

### Characteristics of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) concentrations in Ehime Prefecture

Katsuyuki UNO, Shinjiro Fujita\*, Yoshiko IZUMI, Heihachiro AOKI, Hisashi NINOMIYA

The concentrations of VOCs in the air were analyzed at Niihama and Uwajima City in Ehime Prefecture from April, 2001 to March, 2005 based on the method suggested by Ministry of the Environment Japan. The air was collected every month by stainless steel canister equipped with passive sampler and injected to GC/MS for determination of Benzene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Dichloromethane, Chloroform, 1, 2-Dichloroethane, Acrylonitrile, Vinyl chloride monomer and 1, 3-Butadiene. Niihama City is the industrialized area with heavy chemical factories, whereas Uwajima City is the non-industrial area with few factories. The features of the VOCs concentrations in each regions were as follows :

- 1) Environmental quality standards or guidelines for atmospheric VOCs were achieved at both cities. The averages of VOCs concentrations in Ehime Prefecture were nearly equal or lower than those in Japan except that Vinyl chloride monomer was much higher at Niihama City.
- 2) Concentrations of industrial materials such as Vinyl chloride monomer and 1, 2-Dichloroethane were higher at Niihama City, and they were correlated significantly each other. On the other hand, Benzene and 1, 3-Butadiene mainly derived from vehicle exhaust showed highest correlation in the sets of VOCs at Uwajima City.
- 3) By applying principal component analysis, first component that represents pollution level and second component affected by source ratios were extracted.

**Keywords** : volatile organic compounds, atmospheric concentration, regional comparison, seasonal variation, principal component analysis

### はじめに

近年、我が国の大気中から、低濃度ではあるが、発ガン性等の有害性を有するベンゼン、ダイオキシン類等の様々な物質が検出され、これらの物質の長期暴露による健康被害が懸念されている。

このため、平成8年5月に大気汚染防止法が改正され、継続的摂取により人の健康を損なうおそれがある物質で大気汚染の原因となる234物質（ばいじん以外のばい煙及び特定粉じんを除く）が「有害大気汚染物質」に指定され、このうち、優先的に対策に取り組むべき「優先取

組物質」22物質（揮発性有機化合物、重金属等）のリストが作成された。これを受けて、本県においても平成9年10月から県内3地点（平成16年度から2地点、松山市内の測定は別途市が実施）で監視調査を実施している。

今回、このうちの揮発性有機化合物（VOCs）について解析を試みたので報告する。

### 調査方法

#### 1 調査地点

調査は、新居浜市と宇和島市において実施した。調査地点を図1に示す。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町八丁目234番地

\* 現 愛媛県消費生活センター

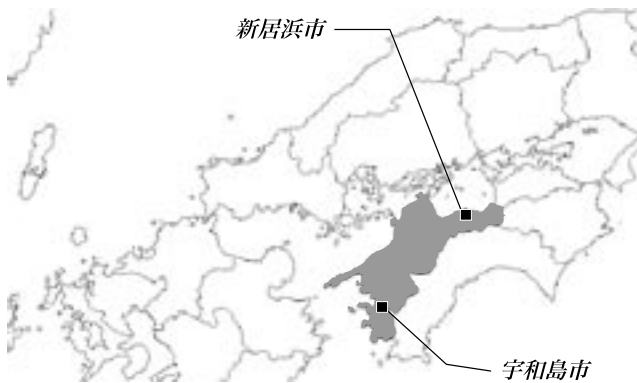


図1 調査地点

〔新居浜市〕

人口約12万人で本県の東部に位置し、重化学工業を中心とした大規模な工場群が沿岸部に集中立地している。調査は、工場群から約10km離れた住宅地にある旧新居浜保健所で実施した。

〔宇和島市〕

人口約9万人で本県の南部に位置し、特に大きな工場はない。調査は、市内中心部にある県宇和島地方局で実施した。

2 調査期間及び頻度

平成13年4月から平成18年3月までの5年間、月に1度の頻度で24時間サンプリングを実施した。

3 調査対象物質

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、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン（以下、「VOCs9物質」という。）

4 試料採取及び分析

試料の採取及び分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（環境省）<sup>1)</sup> に準じて、以下のとおり実施した。

1) 採取装置及び分析装置

- 試料採取容器：GLサイエンス社製  
6Lステンレス製キャニスター
- パッシブサンプラー  
：HEMMI SLIDE RULE社製 PF5200
- 試料加圧装置：GLサイエンス社製 CCS-1Au PLUS
- 大気試料濃縮装置  
：Tekmar-Dohrmann社製 AUTOCAN™
- GC/MS：日本電子社製JMS-AM II 15型質量分析計

2) 試料採取

キャニスターに、3ml/min程度の流量に設定したパッシブサンプラーを取り付け、大気試料を24時間連続的に採取した。採取後、試料加圧装置を用い150kPa程度まで加圧し、分析試料とした。

3) 分析

分析試料の測定は、内部標準（フルオロベンゼン、ト

表1 GC/MS測定条件

カラム	AQUATIC, 0.25mm i. d. ×60m df=1.0μm
昇温条件	40℃→3℃/分→80℃（4分保持） →6℃/分→120℃（0分保持） →15℃/分→200℃（13分保持）
注入口温度	200℃
試料注入法	splitless
測定モード	SCAN
インターフェイス温度	200℃
イオン源温度	200℃
イオン化電圧	70eV
キャリアガス	ヘリウム, 1.0ml/分

ルエン-*d*<sub>8</sub>、クロロベンゼン-*d*<sub>5</sub>)法を用いた。GC/MS条件は表1のとおりである。

5 統計解析

新居浜市及び宇和島市の調査結果を評価するため、「統計解析アドインソフト エクセル統計2004 for Windows」を用いて、相関分析及び主成分分析を行った。解析にあたり、検出下限値未満の値は検出下限値の1/2の値を使用した。また主成分分析は、調査期間中の両市のVOCs9物質全てのデータを用いて相関係数行列から開始した。

6 PRTR排出量

平成13～16年度の新居浜市及び宇和島市内の対象工場又は事業場から届出のあった大気中への排出量を合計した。

結果及び考察

1 VOCs9物質の濃度レベル及び経年変化

両地点での調査結果を表2に、年平均値の推移をPRTR排出量とともに図2に示す。いずれの地点、年度、物質においても環境基準値又は指針値（年平均値）が規定されている物質は全て同値以下であったが、全国平均値と比較した場合には、新居浜市の塩化ビニルモノマーの値が全国平均値を大きく上回った。他の物質はいずれも全国平均値と同程度か、これを下回っていた。また総じて、大規模工業地域である新居浜市の値が、宇和島市の値を上回っていた。

PRTR排出量は、新居浜市では、大気への排出量がゼロである3物質を除けば各年度とも1000kgから100000kg程度と多いのに対し、宇和島市では、ベンゼンが各年度とも100kg程度、他物質は届出対象工場がないか、大気への排出量がゼロであった。塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタンについては、両市間のPRTR排出量と濃度の大小関係が一致していた。一方、1,3-ブタジエン、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼンについては、両市間で濃度に大きな差はなく、工場等の大規模な発生源が支配的ではないものと推定される。また、新居浜市

表2 各地点におけるVOCs9物質濃度

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  at 20°C)

地点	年度	測定値				
		Vinyl chloride monomer	1,3-Butadiene	Dichloromethane	Acrylonitrile	Chloroform
新居浜市	13	0.35 (<0.041 - 1.0)	0.34 (0.14 - 0.58)	0.59 (<0.10 - 1.7)	0.047 (<0.054 - 0.15)	0.23 (<0.030 - 0.54)
	14	0.41 (0.061 - 1.3)	0.29 (0.089 - 0.58)	0.58 (<0.031 - 1.1)	0.038 (<0.016 - 0.15)	0.12 (<0.0089 - 0.34)
	15	0.30 (<0.012 - 1.5)	0.22 (0.071 - 0.49)	0.35 (<0.031 - 1.1)	0.023 (<0.016 - 0.088)	0.21 (0.080 - 0.66)
	16	0.22 (<0.012 - 0.96)	0.17 (0.053 - 0.44)	0.36 (0.089 - 0.90)	0.018 (<0.016 - 0.075)	0.13 (0.075 - 0.23)
	17	0.40 (<0.035 - 1.3)	0.17 (0.052 - 0.38)	0.35 (0.17 - 0.66)	0.076 (<0.016 - 0.25)	0.18 (0.069 - 0.30)
宇和島市	13	0.042 (<0.041 - 0.18)	0.36 (<0.019 - 0.76)	0.27 (<0.10 - 0.87)	0.035 (<0.054 - 0.12)	0.24 (<0.030 - 0.83)
	14	0.13 (<0.012 - 0.73)	0.28 (0.11 - 0.68)	0.34 (<0.031 - 1.5)	0.008 (<0.016 - <0.016)	0.12 (<0.0089 - 0.41)
	15	0.019 (<0.012 - 0.078)	0.11 (0.049 - 0.29)	0.20 (<0.031 - 0.61)	0.008 (<0.016 - <0.016)	0.17 (0.056 - 0.49)
	16	0.028 (<0.012 - 0.13)	0.075 (0.018 - 0.14)	0.20 (<0.031 - 0.45)	0.008 (<0.016 - <0.016)	0.10 (0.076 - 0.13)
	17	0.030 (<0.012 - 0.15)	0.073 (<0.0056 - 0.18)	0.29 (0.085 - 0.45)	0.014 (<0.016 - 0.039)	0.14 (0.095 - 0.23)
全国	13	0.11 (0.0025 - 7.0)	0.33 (0.0055 - 3.3)	3.0 (0.17 - 20)	0.14 (0.00015 - 1.6)	0.29 (0.0060 - 3.1)
	14	0.11 (0.0023 - 5.9)	0.26 (0.0050 - 1.6)	2.9 (0.16 - 190)	0.12 (0.00097 - 1.3)	0.27 (0.039 - 4.2)
	15	0.066 (0.0015 - 2.2)	0.29 (0.0060 - 2.1)	2.4 (0.20 - 51)	0.13 (0.00081 - 1.8)	0.24 (0.027 - 2.3)
	16	0.083 (0.0031 - 3.3)	0.26 (0.0060 - 1.5)	2.6 (0.19 - 66)	0.11 (0.00075 - 1.3)	0.26 (0.063 - 1.8)
	17	0.069 (0.0017 - 2.4)	0.22 (0.0054 - 1.7)	2.1 (0.11 - 22)	0.10 (0.0075 - 2.0)	0.32 (0.032 - 39)
基準(指針)値		(10)	-	150	(2)	-

地点	年度	測定値			
		1,2-Dichloroethane	Benzene	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
新居浜市	13	0.18 (<0.025 - 1.0)	2.0 (0.21 - 3.4)	0.040 (<0.067 - 0.076)	0.11 (<0.064 - 0.35)
	14	0.23 (0.025 - 0.92)	1.9 (0.63 - 2.9)	0.016 (<0.020 - 0.056)	0.11 (0.020 - 0.28)
	15	0.17 (<0.0075 - 0.86)	1.9 (0.43 - 3.8)	0.039 (<0.020 - 0.19)	0.19 (<0.019 - 0.91)
	16	0.060 (<0.0075 - 0.31)	1.8 (0.93 - 3.1)	0.020 (<0.020 - 0.047)	0.065 (0.020 - 0.13)
	17	0.18 (0.023 - 0.49)	1.8 (0.80 - 3.8)	0.041 (<0.020 - 0.085)	0.11 (0.035 - 0.21)
宇和島市	13	0.034 (<0.025 - 0.11)	2.0 (0.43 - 4.9)	0.063 (<0.067 - 0.30)	0.048 (<0.064 - 0.16)
	14	0.050 (<0.0075 - 0.27)	2.3 (1.2 - 4.1)	0.010 (<0.020 - <0.020)	0.034 (<0.019 - 0.072)
	15	0.023 (<0.0075 - 0.060)	1.3 (0.36 - 2.6)	0.022 (<0.020 - 0.072)	0.047 (<0.019 - 0.12)
	16	0.010 (<0.0075 - 0.024)	0.92 (0.44 - 1.5)	0.015 (<0.020 - 0.036)	0.032 (<0.019 - 0.063)
	17	0.045 (<0.0075 - 0.14)	1.2 (0.38 - 3.4)	0.030 (<0.020 - 0.17)	0.049 (<0.019 - 0.18)
全国	13	0.14 (0.0055 - 1.9)	2.2 (0.49 - 5.2)	1.3 (0.022 - 26)	0.52 (0.026 - 4.4)
	14	0.13 (0.016 - 1.38)	2.0 (0.49 - 0.079)	1.0 (0.0012 - 70)	0.43 (0.029 - 7.6)
	15	0.13 (0.0075 - 4.4)	1.9 (0.43 - 4.3)	0.92 (0.022 - 18)	0.38 (0.024 - 3.1)
	16	0.15 (0.0045 - 2.7)	1.8 (0.44 - 5.0)	0.93 (0.0030 - 22)	0.38 (0.0078 - 10)
	17	0.13 (0.0045 - 2.7)	1.7 (0.47 - 3.7)	0.75 (0.0045 - 15)	0.28 (0.0040 - 2.5)
基準(指針)値		-	3	200	200

※ 平均値の算出にあたっては、検出下限値未満の値は検出下限値の1/2の値を使用した。

について、PRTR排出量の推移と比較した結果、新居浜市と宇和島市との濃度差が大きい1,2-ジクロロエタンについては、PRTR排出量の推移とほぼ類似していたが、他の物質については、明らかな類似は認められなかった。

## 2 VOCs9物質の季節変動

調査期間中のVOCs9物質の月別平均値の推移を図3に示す。新居浜市の塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、アクリロニトリルの値が、春先から初夏にかけて大きくなっている。関連工場の稼働状況の季節的な変動による影響のほか、気温の上昇による工場等からの揮発量の増大や主風向の変動が影響した可能性も考えられるが、今後さらに検討が必要である。また、ベンゼンの値は、新居浜・宇和島の両市とも夏に低くなる傾向がみられた。ベンゼンは、自動車排ガスの影響が大きく、発生源が近接していること、かつ、夏季は他の季節に比べて最大混合層高度が高く、また、海陸風が卓越する等気象現象による拡散状態の違いが原因と推定される。

## 3 各物質間の相関関係

両地点におけるVOCs9物質間の相関行列を表3に示す。のべ36通りの物質間の組み合わせのうち、新居浜市で28ペア、宇和島市で16ペアにおいて、危険率5%以下の有意な相関がみられた。新居浜市では、宇和島市に比べより多くの物質間で有意な相関がみられ、これらの物質が工業用原料として多く利用されていることから、工

場地区からの大規模かつ定期的な排出が影響しているものと推定される。特に、塩化ビニルモノマーと1,2-ジクロロエタン間の相関は、0.739と最も高い。これに対して、宇和島市では有意な相関を示したものは少なく、また全体的に相関係数も小さい。しかし、自動車排ガスに含まれることが知られている<sup>2)</sup>ベンゼンと1,3-ブタジエンの相関は、0.781と両市において最も高い相関を示した(図4)。宇和島市は新居浜市のようにVOCs濃度を支配する大規模な発生源がないため、代わって自動車排ガスの寄与が大きくなったものと考えられる。トリクロロエチレン及び宇和島市のアクリロニトリルについては、検出下限値未満が多いため、ほとんどの物質との間で相関係数が小さくなっている。

## 4 主成分分析

主成分分析により得られた各主成分の寄与率及び累積寄与率を表4に、各物質の第1主成分(Z1)から第3主成分(Z3)に対する因子負荷量を表5に示す。

累積寄与率は、Z3までで69.5%を占め、Z3までで情報の7割近くを説明することができる。各物質の因子負荷量は、Z1では、9物質全てで正となり、Z2では、主に工業原料として使われる塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタンが負、代替フロンや洗浄剤として使われるクロロホルム、トリクロロエチレンが正の高い値をとった。これらの状況から、Z1については、一般に大きさの因子(size factor)と呼ばれるように、汚染の大小を

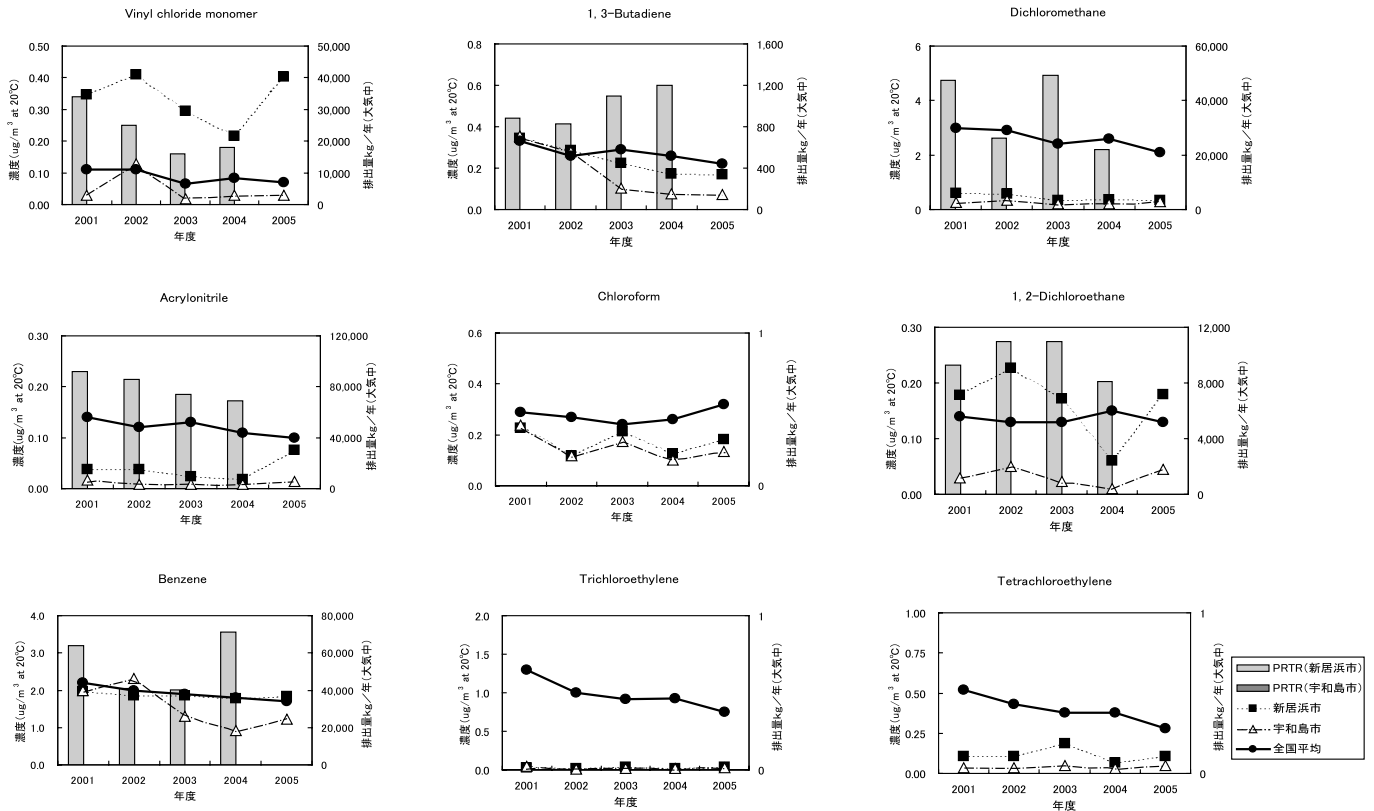


図2 VOCs9物質の経年変化

(注) 2005年度のPRTRデータは、執筆時点では発表されていなかったため記入していない。

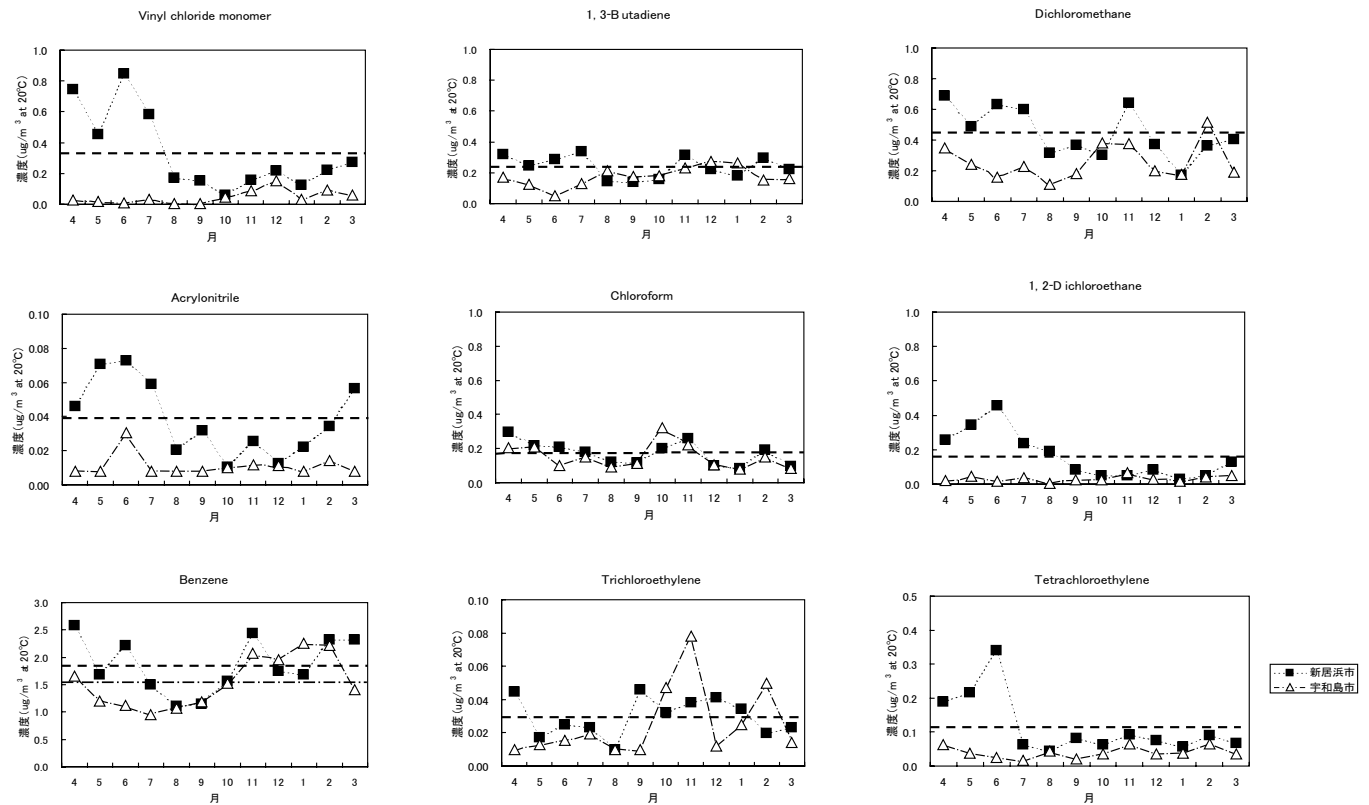


図3 VOCs9物質の月別平均値推移

(注) 図中の破線、一点鎖線は、それぞれ新居浜市、宇和島市の全調査期間中平均値を示す。

表3 VOCs9物質間の相関係数

新居浜市

	Vinyl chloride monomer	1, 3-Butadiene	Dichloromethane	Acrylonitrile	Chloroform	1, 2-Dichloroethane	Benzene	Trichloroethylene
1, 3-Butadiene	0.471**	—						
Dichloromethane	0.415**	0.552**	—					
Acrylonitrile	0.358**	0.277*	0.312*	—				
Chloroform	0.090	0.295*	0.472**	0.300*	—			
1, 2-Dichloroethane	0.739**	0.435**	0.344**	0.347**	0.078	—		
Benzene	0.331**	0.604**	0.431**	0.369**	0.374**	0.244	—	
Trichloroethylene	-0.023	0.073	0.358**	0.248	0.330*	-0.031	0.351**	—
Tetrachloroethylene	0.411**	0.351**	0.261*	0.377**	0.386**	0.508**	0.466**	0.245

宇和島市

	Vinyl chloride monomer	1, 3-Butadiene	Dichloromethane	Acrylonitrile	Chloroform	1, 2-Dichloroethane	Benzene	Trichloroethylene
1, 3-Butadiene	0.500**	—						
Dichloromethane	0.313*	0.267*	—					
Acrylonitrile	-0.028	-0.140	-0.017	—				
Chloroform	0.068	0.125	0.394**	0.058	—			
1, 2-Dichloroethane	0.561**	0.317*	0.603**	-0.004	0.289*	—		
Benzene	0.499**	0.781**	0.404**	0.076	0.156	0.417**	—	
Trichloroethylene	0.001	-0.010	0.146	0.136	0.379**	0.038	0.159	—
Tetrachloroethylene	0.065	0.212	0.366**	0.042	0.091	0.184	0.339**	0.436**

\*:p<0.05 \*\*:p<0.01

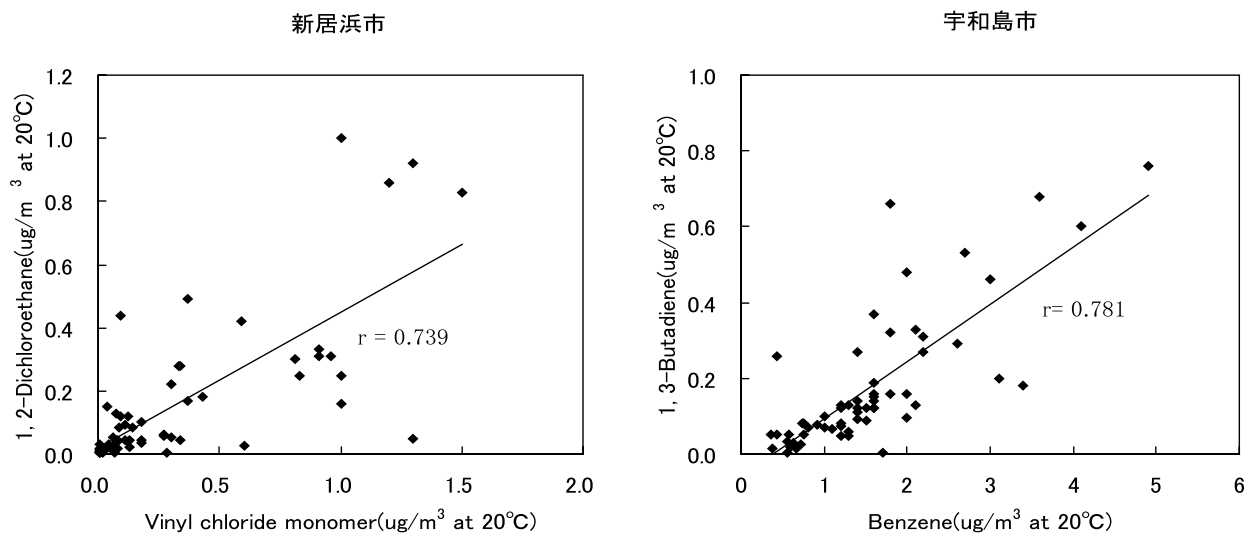


図4 物質間の散布図

表4 各主成分の寄与率及び累積寄与率

	寄与率	累積寄与率
第1主成分	41.2%	41.2%
第2主成分	15.8%	57.0%
第3主成分	12.5%	69.5%

表5 各主成分に対するVOCs9物質の因子負荷量

物質名	第1主成分	第2主成分	第3主成分
Vinyl chloride monomer	0.760	-0.454	-0.090
1, 3-Butadiene	0.671	0.006	0.648
Dichloromethane	0.705	0.221	0.078
Acrylonitrile	0.606	-0.085	-0.406
Chloroform	0.446	0.635	-0.157
1, 2-Dichloroethane	0.735	-0.475	-0.211
Benzene	0.696	0.217	0.510
Trichloroethylene	0.293	0.690	-0.330
Tetrachloroethylene	0.714	-0.071	-0.291

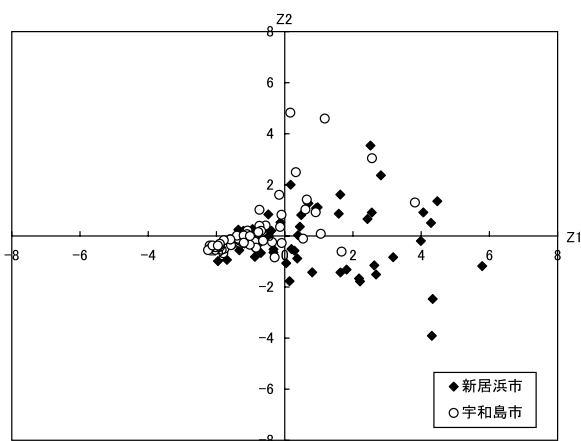


図5 第1及び第2主成分のスコア散布図

示す指標と解釈される。また、Z2については、一般に形の因子 (shape factor) と呼ばれるように、VOCsデータ群の質を表していると考えられ、発生源 (工業原料系又は代替フロン・洗剤系) の偏りを示しているものと解釈される。

Z1及びZ2のスコア散布図を図5に示す。新居浜市、宇和島市ともZ1が大きいほどZ2のバラつきが大きくなる傾向がみられる。全体的に濃度が低い場合は、一般に拡散が大きくよりよく混合されるため、VOCsデータ群の質もほぼ一定となるが、全体的に濃度が高い場合は、拡散が小さく、風向等の条件によって主要な発生源が変動し、VOCsデータ群の質的なバラつきが大きくなるものと推定される。また、Z1が正のときのZ2は、新居浜市では、正負均等に出現しているのに対し、宇和島市では、正 (代替フロン・洗剤系) に偏っており、宇和島市に工業系の大きな発生源がないことを反映しているものと思われる。

## まとめ

大規模な工場が集中立地している新居浜市及び発生源のない宇和島市において、環境大気中のVOCs9物質濃度を5年間にわたって調査した結果、以下の特徴を有す

ることが明らかになった。

- 1) いずれの物質、年度とも、環境基準値又は指針値を超えたものはなかった。また全国平均値と比較すると、新居浜市の塩化ビニルモノマーが全国平均値を大きく上回ったほかは、いずれの物質も全国平均値と同程度か下回った。
- 2) 新居浜市の方が宇和島市より総じて高濃度であったが、特に塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロエタンについては、その差が大きかった。また、1,2-ジクロロエタン濃度の年度推移は、PRTR排出量の推移とほぼ類似していた。
- 3) 塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、アクリロニトリルは、新居浜市で春先から初夏にかけて濃度が高くなる季節変動を示したが、その原因については、さらに検討が必要である。また、ベンゼンは、新居浜市及び宇和島市とも夏に低くなる傾向がみられ、地表大気の拡散条件の季節的な違いが原因と推定される。
- 4) 新居浜市では、宇和島市と比べ、塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロエタンをはじめとするより多くの物質間で高い相関がみられ、工場からの影響が支配的であると考えられたが、一方、宇和島市においては、ベンゼンと1,3-ブタジエンが最も高い相関を示し、自動車排ガスの寄与が大きいものと考えられる。
- 5) 主成分分析の結果、汚染の大小を示すと考えられる第1主成分、発生源の工業原料系又は洗剤系への偏りを示すと考えられる第2主成分が抽出された。第1主成分スコアが大きく、大気の拡散が小さいと考えられる場合ほど、第2主成分スコア、すなわち発生源の変動が大きくなる傾向が示された。

## 文 献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル、(2003)
- 2) 環境省：化学物質ファクトシート (2004年度版)、(2005)