

野田宮崎自動車排出ガス測定局におけるVOCs測定値の解析

石井克巳

1 目的

2002年度に設置された国設野田宮崎自動車排出ガス測定局では、通常の監視項目と並行して全国でも稀なVOCs連続測定を行っている。この測定により道路沿道のVOCs汚染の現状や長期的なVOCs濃度変化の把握が可能になると考えられる一方で、新たな測定手法であるため測定機器の安定性等の基礎的特性の評価・検討も必要と考えられる。そこで測定データを入手し、測定機器の現況と特性を把握した上で、道路沿道におけるVOCs汚染の解析を行うことを目的とした。

2 調査方法

2・1 対象期間

2002年7月～2007年3月。2007年4月以降のデータは、欠測率が高いため対象から外した。

2・2 対象物質

VOCs17種（炭化水素9種、有機塩素系化合物8種）

2・3 測定方法

・測定装置：直接サンプリング式VOCsモニタリングシステム（GC/MS, SHIMADZU製）

・測定頻度：1h毎

・サンプリング時間：10min（1回の測定あたり）

装置は、国から委託された管理者がメンテナンスを行っており、データは装置管理者から入手した。

3 結果及び考察

3・1 測定データの分裂について

2002年度の装置設置初期に定期メンテナンス前後で測定物質間の濃度比が極端に変化し、散布図にするとメンテナンスを境にデータが分裂する状況が確認された。改善策として、標準ガスキャニスター管理の徹底と標準ガス濃度測定の実業規定の設定を管理者が実施することで一時期生じなくなった。

しかし、2003年4～5月、2004年8月～9月にかけ

て同様の現象が生じた。これは測定対象物質の半数以上で不自然な濃度変化のギャップがメンテナンス前後で生じ、濃度傾向のあまり変わらない物質との濃度比が極端に変化した結果、データの分裂として現れたためであった。これらの期間のデータについては測定上の問題を含んでいると考えられたが、根本的な原因は明確にはならなかった。2004年10月以降、視覚的に確認される同様な現象は起こらなかった。

3・2 装置の安定性

3・1で触れた測定上問題のあるデータ以外にも明らかに異常値と判断できるデータも散見された。これらのデータを取り除いた場合の欠測率を表1に示す。

表1 期間ごとの欠測率

管理業者より入手した測定データの年度ごとの欠測率は、2003～5年度は10%以下だったが、上記のデータ除外により、平均欠測率は10～30%程度に上昇した。また、2006年度7月以降に目立って欠

年度	期間	時間数 (h)	欠測時数 (h)	欠測率 (%)
2002	7月～9月	2208	343	15.5
	10月～12月	2208	355	16.1
	1月～3月	2160	608	28.1
2003	4月～6月	2184	1097	50.2
	7月～9月	2208	167	7.6
	10月～12月	2208	144	6.5
2004	1月～3月	2184	216	9.9
	4月～6月	2184	15	0.7
	7月～9月	2208	1140	51.6
2005	10月～12月	2208	150	6.8
	1月～3月	2160	731	33.8
	4月～6月	2184	356	16.3
2006	7月～9月	2208	110	5.0
	10月～12月	2208	44	2.0
	1月～3月	2160	213	9.9
2006	4月～6月	2184	160	7.3
	7月～9月	2208	1450	65.7
	10月～12月	2208	700	31.7
	1月～3月	2160	445	20.6

測率が上昇した。この理由として、管理者が常時データをチェックするためのテレメーターシステムがこの時点で廃止され、リアルタイムで装置の異常が認識できなくなったことがあげられる。GC/MSの安定した測定には継続的なメンテナンスが必要なことから、テレメーターを元の状態へ戻す、定期メンテナンス間隔を短くするなどの改善が必要と思われる。

今回データ欠測の取り扱いについては、管理者から送られてきた濃度データについて、連続性の面から

視覚的に明確なものだけをとりえて判断しており、明確な根拠に基づいた判断基準がない。このため他にも欠測とすべきデータが存在している可能性はある。しかしながら、クロマトグラム等の情報がなく最終的な測定結果を受け取るだけの立場でこれらを判断することは困難であることから、管理業者に対しデータを有効とする基準を作成し、今後は基準による判定後の有効データのみを提供するように要請した。

3・3 データ解析

表1で示した欠測時間分の除いたデータを元に解析を実施した。定量下限以下のデータについては、定量下限値の1/2の値を与えて計算に加えている。

3・3・1 定量比率

有効データのうち、定量された割合を物質および年度ごとにまとめたものを表2に示す。

表2 対象物質が定量された割合

	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度	2006 年度	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Vinylchloride	0.06	0.05	0.08	0.06	0.03	0.071
1,3-Butadiene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.010
Acrylonitrile	0.68	0.83	0.94	0.84	0.97	0.037
Dichloromethane	1.00	1.00	0.98	1.00	1.00	0.015
1,1-Dichloroethane	0.10	0.12	0.18	0.12	0.11	0.0006
Chloroform	0.97	0.97	0.97	1.00	1.00	0.010
1,2-Dichloroethane	0.74	0.70	0.92	0.99	1.00	0.012
Benzene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.013
Carbon Tetrachloride	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.014
Trichloroethene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.011
Toluene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.108
Tetrachloroethene	0.97	0.93	0.95	0.93	0.92	0.040
Ethylbenzene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.020
m,p-Xylene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.016
Styrene	0.50	0.26	0.22	0.21	0.23	0.628
o-Xylene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.036

塩化ビニル、1,1-ジクロロエタンおよびスチレンは定量された割合が低い。スチレンは定量下限が高いためと考えられ、1,1-ジクロロエタンは定量下限が低いにもかかわらず定量されていないことから、大気中の存在量が少ないためであると思われる。3種以外の物質はかなりの割合で定量されており、連続的な値の評価に適していると考えられる。

3・3・2 年度毎のVOCs濃度

表3に年度毎のVOCs平均濃度を示す。全体的な傾向として炭化水素類が減少していた。有機塩素系化合物は微減ないし横ばいとなっていた。

3・3・3 月平均値によるCOとVOCsの相関関係

表3 VOCs年平均濃度(単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度	2006 年度
Vinylchloride	0.05	0.07	0.08	0.05	0.04
1,3-Butadiene	0.83	0.67	0.58	0.48	0.38
Acrylonitrile	0.34	0.64	1.02	0.74	0.77
Dichloromethane	2.79	2.43	2.36	2.35	2.30
1,1-Dichloroethane	0.011	0.021	0.032	0.020	0.002
Chloroform	0.13	0.14	0.16	0.16	0.15
1,2-Dichloroethane	0.11	0.11	0.18	0.12	0.11
Benzene	3.40	2.79	2.74	2.50	2.44
Carbon Tetrachloride	0.75	0.77	0.83	0.78	0.70
Trichloroethene	1.60	1.21	1.35	1.17	1.18
Toluene	23.8	19.5	19.3	16.7	16.2
Tetrachloroethene	0.42	0.43	0.33	0.22	0.20
Ethylbenzene	4.67	2.75	3.30	2.79	2.81
m,p-Xylene	7.20	4.60	4.88	3.79	3.11
Styrene	0.89	0.57	0.62	0.52	0.55
o-Xylene	2.99	1.71	1.81	1.40	1.30

表4 COとNMHC, VOCsの相関 (相関係数 r)

	全期間	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度	2006 年度
NMHC	0.69	0.90	-0.33	0.68	0.96	0.78
Vinylchloride	-0.26	-0.40	-0.44	-0.50	-0.48	-0.14
1,3-Butadiene	0.70	0.62	0.78	-0.18	0.72	0.92
Acrylonitrile	-0.19	-0.16	0.41	-0.27	0.84	-0.21
Dichloromethane	0.76	0.81	0.81	0.89	0.89	0.67
1,1-Dichloroethane	-0.29	-0.45	-0.37	-0.54	-0.57	-0.48
Chloroform	-0.19	-0.11	0.34	-0.32	0.15	-0.15
1,2-Dichloroethane	0.05	-0.27	0.11	0.36	0.27	-0.24
Benzene	0.93	0.89	0.97	0.86	0.96	0.93
Carbon Tetrachloride	-0.04	-0.38	0.40	-0.65	0.21	0.35
Trichloroethene	0.82	0.59	0.92	0.95	0.97	0.89
Toluene	0.90	0.85	0.92	0.93	0.98	0.91
Tetrachloroethene	0.52	0.46	0.30	-0.02	0.32	0.46
Ethylbenzene	0.76	0.73	0.92	0.70	0.96	0.90
m,p-Xylene	0.84	0.75	0.95	0.74	0.89	0.85
Styrene	0.85	0.77	0.91	0.89	0.97	0.92
o-Xylene	0.79	0.71	0.93	0.67	0.87	0.92

NMHC, VOCsの月ごとの平均濃度についてCO平均濃度との相関分析を行った結果を表4に示す。

自動車排気ガスが排出源になっていると考えられるベンゼンとCOの相関関係が強いことが確認できた。他の芳香族化合物についても同程度の相関係数が得られている。これらCOとの相関が高い($r \geq 0.76$)炭化水素同士で相関を取ると0.69~0.99の高い相関係数が得られた。これら以外に自動車排気ガスが排出源考えられている1,3-ブタジエンについては、2004年度に負の値を示しているが他の年度については比較的高い相関を示していた。

有機塩素系化合物は自動車排気ガスとの関連は低いと考えられ、絶対値が小さいか負の相関係数が得られるケースが多い。ただし、ジクロロメタンとトリクロロエチレンが毎年度高い相関係数を示しており、測定局近隣に影響を与えるような発生源の存在があることを示唆していると思われる。