

京都府における大気中揮発性有機化合物及びアルデヒド類濃度の経年変化

平澤 幸代 辻 昭博 日置 正 齋藤 義弘

A Chronological Trend of the Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds and Aldehydes in Kyoto Prefecture

Yukiyo HIRASAWA Akihiro TSUJI Tadashi HIOKI Yoshihiro SAITO

有害大気汚染物質モニタリングにおいて測定している揮発性有機化合物濃度及びアルデヒド類濃度の過去15年間(2001年度～2015年度)の経年変化等について解析を行った。15年間継続して測定している11物質のうち、ベンゼン等8物質の濃度は減少傾向であった。一方、1,2-ジクロロエタンは増加傾向が認められ、塩化ビニルモノマー、クロロホルムは明瞭な経年変化は認められなかった。季節別濃度変化の解析の結果、大気が安定になりやすい寒候期に2001-2005年度に比較して2011-2015年度の濃度減少が大きい物質が多くあり、この間に発生源からの排出削減対策が行われたため、その効果が反映されたものと考えられた。アルデヒド類は夏季の減少傾向が小さかった。これは、光化学反応による二次生成の寄与が大きいためと考えられた。

キーワード：有害大気汚染物質、揮発性有機化合物、経年変化、1,2-ジクロロエタン

Keywords：Hazardous Air Pollutants, Volatile Organic Compounds, Long Term Trend, 1, 2-Dichloroethane

はじめに

有害大気汚染物質は、低濃度ではあるが長期曝露によって人の健康を損なう恐れがあるとされており、1996年5月の大気汚染防止法改正により科学的知見の充実、汚染状況の把握、排出抑制対策等について制度化された。2015年度末時点で、中央環境審議会答申において「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」として248物質、その中でも有害性の程度や大気環境の状況等に鑑み健康リスクがある程度高いと考えられる物質として「優先取組物質」がリスト化されており、当所では分析が困難なダイオキシン類を除き、揮発性有機化合物(以下、VOC)、アルデヒド類、重金属類等計21物質を調査している。

有害大気汚染物質の排出削減対策として、事業者による有害大気汚染物質の自主管理の促進のための指針に基づく取組や、化学物質排出移動量届出制度(PRTR)の施行による自主管理が推進されてきた。また、VOCは光化学オキシダントの原因物質の一つとされており、さらに大気中での光化学二次生成により微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分の一つである有機エアロゾルを生成するといわれている。これらによる大気汚染を防止するため、2004年5月の大気汚染防止法改正により固定発生源からのVOCの排出規制が導入されている。

京都府における有害大気汚染物質環境モニタリング結果については、既報¹⁾において1998年度から2004年度までの7年間の経年変化等を報告している。本報で

は、その後の状況を含む過去15年間の測定結果のうち、近年、法改正のあったVOC及び光化学二次生成に関与するといわれているアルデヒド類についてとりまとめ、得られた知見を報告する。

調査方法

1. 解析対象地点

図1に示すとおり、過去15年以上測定を継続している府内3地点の測定結果について解析を行った。

久御山局は府南部の都市近郊の一般環境地点であるが、町道の交差点に近接しているうえ、国道1号線に比較的近く、2014年度の大気中窒素酸化物平均濃度は京都府内の一般大気環境局で最大(一酸化窒素及び二酸化窒素として19ppb)であり、移動発生源の影響が比較的大きいと考えられる。また、久御山局の半径200m内はグラウンドと田畑が占めているが、その外側には工業団地が存在する。

国道1号局及び国道171号局は2010年度交通センサス調査の24時間交通量でそれぞれ39,175台、37,967台であり、府南部では交通量の多い沿道に立地している。国道1号局の西側

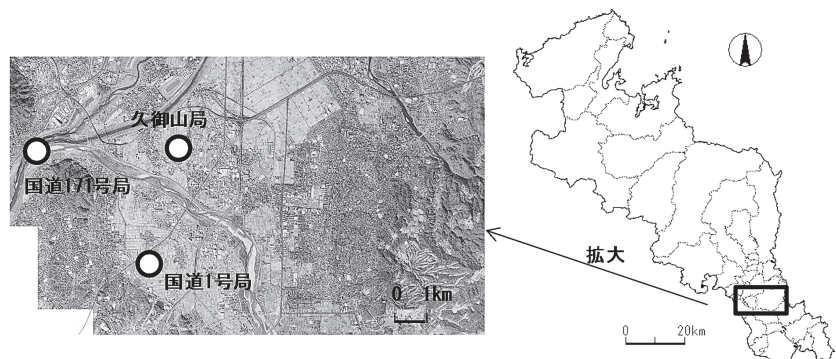


図1. 有害大気汚染物質の測定地点の配置図

(平成28年9月30日受理)

には自動車解体工場等が集積している。国道171号局周辺には約2 km以遠にVOC排出の可能性のある自動車製造工場、電気機械器具製造工場など大規模事業所が立地している。

2. 解析対象物質

久御山局では、VOC又はアルデヒド類に該当するベンゼン、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、アクリロニトリル、アセトアルデヒド、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒド、トルエン、塩化メチルの13物質を解析対象とした。

国道1号局及び国道171号局では、上記のうち「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」(2001年5月21日環境省環境管理局長通知、2013年8月30日最終改正)で自動車からの排出が予想されているベンゼン、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒド、トルエンの5物質を解析対象とした。

3. 測定方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に従って測定を行った。

すなわち、試料採取は毎月1回、平日の24時間とし、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについては、固相捕集-高速液体クロマトグラフ法、その他の11物質については容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法により試料捕集及び分析を行った。

4. 調査期間

2001年4月~2016年3月の15年間とした。ただし、塩化メチル及びトルエンについては、測定を開始した2011年4月以降を解析対象とした。なお、2011年1月~3月の全3地点のアルデヒド類2物質を除く11物質、2008年6月の国道171号局のアルデヒド類2物質は欠測のため、解析から除外した。

5. 解析方法

大気汚染物質は、日によって濃度変動が大きい場合が多いため、5年間の統計値を用いて比較することで、長期的な変動傾向を検討した。5年の期間は、2001-2005年度を前期、2006-2010年度を中期、2011-2015年度を後期とした。統計値として、最小値、25%タイル値、平均値、中央値、75%タイル値、最大値を算出した。

さらに、長期的な変動傾向を季節別に検討するために、前期・中期・後期の3か月毎(4-6月、7-9月、10-12月、1-3月)の平均値を求めた。

また、物質及び測定地点毎に単相関分析を行った。

6. 後方流跡線解析

気塊の後方流跡線解析は、アメリカ海洋大気庁(NOAA)のHYSPLIT³⁾を利用した。起点は久御山局の上空とし、その高度は1300mとした。計算開始時刻は各採取期間の中央

の時刻とした。計算時間は72時間とし、気象データはGlobal Data Assimilation System (GDAS)を用いて、3次元法により計算した。

結果及び考察

1. 経年変化

物質及び測定地点毎の5年間の統計値の経年変化を図2に示す。

本報において解析対象とした物質のうち、環境基準については、ベンゼン(年平均値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、トリクロロエチレン(同 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、テトラクロロエチレン(同 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)及びジクロロメタン(同 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値(以下、指針値)については、アクリロニトリル(同 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、塩化ビニルモノマー(同 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、クロロホルム(同 $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、1,2-ジクロロエタン(同 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、1,3-ブタジエン(同 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)に設定されている。ベンゼンだけは、2001年度に3地点とも環境基準値を超過したが、これ以外では環境基準値及び指針値を超過したことはなかった。

期間別の平均値の比較において、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、アクリロニトリル、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒドについては、一過性の濃度上昇が見られる項目があったが、前期より中期及び後期において濃度が低下していた。

前期に比較して中期及び後期に濃度が増加した物質は、1,2-ジクロロエタンのみであった。

塩化ビニルモノマーは中期の平均値が前期より著しく高いが、これは一過性の高濃度の影響とみられ、中央値では減少傾向であった。また、クロロホルムについては、濃度の増減が見られなかった。

前期は前述の大気汚染防止法改正によるVOC排出規制が施行された2006年度の直前5年間に該当し、後期は既設施設への排出基準への適用猶予期限(2010年3月末まで)以後に該当し、規制の効果が期待される期間といえる。これらの物質についてPRTR法に基づき公表された大気への排出量を表1に示す。どの物質も2001年度と比較すると届出・届出外ともに2014年度の排出量は大きく減少しており、1,2-ジクロロエタンを除けば観測結果の濃度低下傾向と整合していた。

唯一、増加傾向が見られた1,2-ジクロロエタンは、主に塩化ビニルモノマーの原材料として使用されている。1,2-ジクロロエタン濃度の増加傾向については、京都府に限らず沖縄県⁴⁾、九州・山口地方^{5,6)}、広島市⁷⁾、奈良県⁸⁾の西日本の複数の自治体で類似の報告がある。村岡らは^{5,6)}、1,2-ジクロロエタン濃度の経年上昇の原因として、九州・山口地方では対流圏濃度レベルの上昇や大陸越境移流の影響が考えられると報告している。浦西ら⁸⁾は、奈良県桜井市において高時間分解能観測を行い、1,2-ジクロロエタンとPM_{2.5}が同時に濃度上昇する事例を報告しているが、西日本に1,2-ジクロロエタンの大規模発生源があるため単純に越境汚染とは

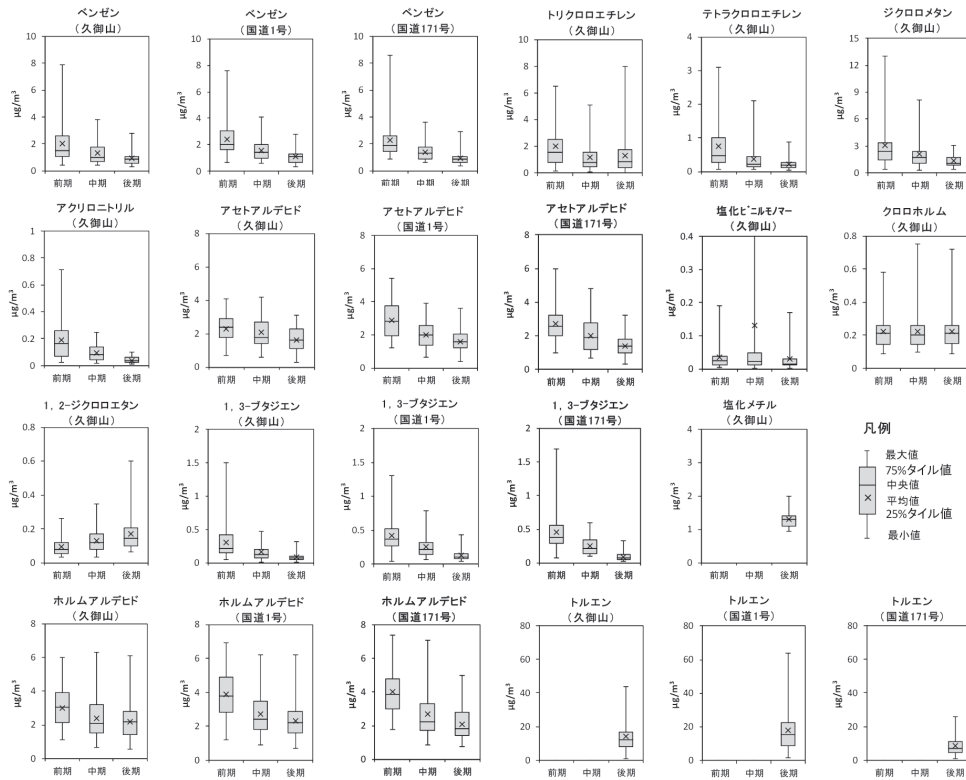


図2. 前期(2001-2005年度)、中期(2006-2010年度)、後期(2011-2015年)における大気中揮発性有機化合物及びアルデヒド類の大気中濃度の最小値、25%タイル値、平均値、中央値、75%タイル値、最大値
注)中期の塩化ビニルモノマーの最大値は5µg/m³

限らず、国内発生源由来の可能性もあると言及している。大気中に存在する主要な酸化剤であるOHラジカルとの反応による1,2-ジクロロエタンの半減期は1~2か月と比較的長いことから⁹⁾長距離輸送されると考えられ、本報の1,2-ジクロロエタン濃度の経年上昇も、大陸由来を含めた広域輸送の寄与が相対的に増加している可能性がある。

塩化メチルについては2011年度から測定しているが、その濃度変動は小さい。Yokouchi et al.¹⁰⁾によると塩化メチルの主な発生源は熱帯植物であるとされている。また、環境省がとりまとめた全国の有害大気汚染物質モニタリング調査結果(<http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>)によると、近隣の滋賀県、奈良県、大阪府、京都市の一般環境地点のうち2011~2014年度で継続して測定している13地点の年平均値は1.0~1.8µg/m³と報告されており、さらに、遠隔地の国設隠岐局における2011~2014年度の年平均値は1.5~1.8µg/m³と報告されている。これらの値は、久御山局の2011~2015年度の年平均値1.1~1.5µg/m³と同程度といえる。PRTR届出排出量は京都府では0であり、全国でも横ばいであることから、久御山局では局地的な発生源の影響は小さいと考えられる。また、トルエンは2011年度から測定しているが、その濃度変動は大きい。トルエンはPRTR届出排出量が京都府でも、また全国でも全物質中最大であり、測定地点近傍の固定発生源及び移動発生源の影響を大きく受けていると考えられる。クロロホルムについては、PRTR届出排出量は2001年度比で約19%に減少していることから、PRTRで把握しきれない未知の発生源が存在するために濃度が減少し

表1. PRTR法に基づく大気への届出排出量及び届出外排出量(全国)

物質	排出量(kg/年)			排出量比 2014 /2001(%)
	2001年度	2014年度		
ベンゼン	届出	2,495,924	667,976	27
	届出外	10,112,793	6,867,333	68
トリクロロエチレン	届出	6,340,736	2,830,439	45
	届出外	52,526,643	469,859	1
テトラクロロエチレン	届出	2,296,321	878,201	38
	届出外	35,743,280	194,424	1
ジクロロメタン	届出	27,549,748	10,496,145	38
	届出外	56,633,845	1,587,679	3
アクリロニトリル	届出	879,605	145,829	17
	届出外	955,565	17,265	2
アセトアルデヒド	届出	119,652	47,134	39
	届出外	9,410,652	2,273,214	24
塩化ビニルモノマー	届出	805,218	156,891	19
	届出外	0	1,440	—
クロロホルム	届出	1,783,704	338,045	19
	届出外	761,712	97,934	13
1,2-ジクロロエタン	届出	984,610	182,668	19
	届出外	10,462	2,946	28
1,3-ブタジエン	届出	617,121	64,289	10
	届出外	3,616,549	1,263,006	35
ホルムアルデヒド	届出	367,102	276,227	75
	届出外	26,816,877	5,133,395	19
トルエン	届出	132,439,873	54,426,445	41
	届出外	88,709,040	43,177,606	49
塩化メチル	届出	4,402,707	1,486,148	34
	届出外	48,198	0	0

出典:環境省PRTRインフォメーション広場
(<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>)から入手したデータを集計したもの

ていないと考えられる。

2. 季節別変化

物質及び測定地点毎の、前期、中期、後期の3か月毎(4-6月、7-9月、10-12月、1-3月)の平均値を表2に示す。

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、1,3-ブタジエン、トルエン(後期のみ)については、10-12月及び1-3月の寒候期に比較して4-6月及び7-9月の暖候期に濃度が低くなっており、この傾向は前、中、後期を通じて認められた。そのうち、ベンゼン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、1,3-ブタジエンの前期から後期の濃度変化は暖候期よりも寒候期が大きかった。一般的に、寒候期は大気が安定になりやすく、周辺の発生源から排出された汚染物質が蓄積しやすい傾向があるため、排出量の減少が寒候期における濃度低下として顕著に表れたものと考えられる。ベンゼン及び1,3-ブタジエンについては一般環境地点の久御山局と沿道の国道1号局、国道171号局間の減少傾向の差は小さかった。久御山局は、一般環境局としては自動車排出ガスの影響が大きいとされており、自動車からの排出量が減少したため沿道と同程度に濃度

が低下したと考えられる。

ホルムアルデヒドは前・中・後期ともに7-9月の濃度が高く、10-12月または1-3月の濃度が低かった。前期から後期の濃度変化は10-12月が最大で、7-9月は最小または4-6月や1-3月と同程度であった。7-9月については、前述のベンゼン、テトラクロロエチレン、1,3-ブタジエンの後期/前期比がそれぞれ、42~53%、36%、22~38%であったのに対し、ホルムアルデヒドでは62~89%と減少傾向が緩やかであった。排出量の減少による濃度低下が寒候期に現れているとみられるが、7-9月については、排出量の減少を打ち消すように光化学二次生成の寄与が相対的に大きくなっているためと考えられる。濃度減少傾向はいずれの季節も国道1号局及び国道171号局の沿道2地点が一般環境地点の久御山局よりも大きかった。

アセトアルデヒドは、前期では久御山局は季節の濃度差は小さく、沿道2地点は10-12月が最大、1-3月が最小であったが、後期では3地点とも7-9月が最大、1-3月が最小であった。前期から後期の濃度変化は10-12月又は1-3月が最大であった。7-9月の後期/前期比は61~83%で、ホルムアルデヒドと同程度であった。

表2. 前期(2001-2005年度)、中期(2006-2010年度)、後期(2011-2015年)における大気中揮発性有機化合物及びアルデヒド類濃度の季節別平均値

測定物質	測定地点	4-6月					7-9月					10-12月						
		前期	中期	後期	(上段)中期	(上段)後期	前期	中期	後期	(上段)中期	(上段)後期	前期	中期	後期	(上段)中期	(上段)後期		
					-前期	-前期				(下段)中	(下段)後				(下段)中	(下段)後	(下段)中	(下段)後
					期/前期(%)	期/前期(%)				期/前期(%)	期/前期(%)				期/前期(%)	期/前期(%)		
ベンゼン	久御山局	1.6	1.1	0.75	-0.5	-0.9	1.2	0.80	0.64	-0.4	-0.6	2.6	1.4	1.0	-1.2	-1.6	2.7	1.8
					69	47				67	53				54	38		
	国道1号局	1.9	1.4	0.90	-0.5	-1.0	1.6	1.1	0.81	-0.5	-0.8	3.1	1.6	1.2	-1.5	-1.9	2.9	2.1
				74	47				69	51				52	39			
	国道171号局	1.9	1.3	0.77	-0.6	-1.1	1.7	0.92	0.71	-0.8	-1.0	2.8	1.5	0.99	-1.3	-1.8	2.8	1.8
					68	41				54	42				54	35		
トリクロロエチレン	久御山局	1.5	1.2	0.80	-0.3	-0.7	1.3	0.76	0.69	-0.5	-0.6	2.9	1.7	1.6	-1.2	-1.3	2.2	1.1
					80	53				58	53				59	55		
テトラクロロエチレン	久御山局	0.76	0.31	0.18	-0.45	-0.58	0.55	0.35	0.20	-0.20	-0.35	0.92	0.36	0.20	-0.56	-0.72	0.78	0.42
					41	24				64	36				39	22		
ジクロロメタン	久御山局	2.6	1.8	1.2	-0.8	-1.4	2.2	2.0	1.5	-0.2	-0.7	3.9	2.1	1.4	-1.8	-2.5	3.8	2.3
					69	46				91	68				54	36		
アクリロニトリル	久御山局	0.13	0.073	0.045	-0.06	-0.09	0.29	0.14	0.041	-0.15	-0.25	0.19	0.086	0.039	-0.10	-0.15	0.14	0.056
					56	35				48	14				45	21		
アセトアルデヒド	久御山局	2.4	2.1	1.6	-0.3	-0.8	2.3	2.2	1.9	-0.1	-0.4	2.3	2.1	1.6	-0.1	-0.7	2.3	1.9
					88	67				96	83				91	70		
	国道1号局	3.0	2.2	1.6	-0.8	-1.4	3.1	2.2	1.9	-0.9	-1.2	3.2	1.8	1.6	-1.4	-1.6	2.4	1.9
				73	53				71	61				56	50			
	国道171号局	2.7	2.3	1.5	-0.4	-1.2	2.7	2.1	1.7	-0.6	-1.0	3.0	1.9	1.3	-1.1	-1.7	2.4	1.9
					85	56				78	63				63	43		
塩化ビニルモノマー	久御山局	0.025	0.36	0.027	0.34	0.002	0.013	0.014	0.025	0.001	0.012	0.052	0.026	0.025	-0.026	-0.027	0.056	0.049
					1440	108				108	192				50	48		
クロロホルム	久御山局	0.20	0.19	0.20	-0.01	0.00	0.21	0.22	0.22	0.01	0.01	0.24	0.24	0.24	0.00	0.00	0.23	0.21
					95	100				105	105				100	100		
1,2-ジクロロエタン	久御山局	0.10	0.15	0.18	0.05	0.08	0.076	0.14	0.19	0.06	0.11	0.10	0.12	0.13	0.02	0.03	0.11	0.14
					150	180				184	250				120	130		
1,3-ブタジエン	久御山局	0.22	0.12	0.056	-0.10	-0.16	0.17	0.11	0.065	-0.06	-0.11	0.44	0.19	0.11	-0.25	-0.33	0.43	0.21
					55	25				65	38				43	25		
	国道1号局	0.32	0.18	0.083	-0.14	-0.24	0.26	0.19	0.097	-0.07	-0.16	0.56	0.27	0.16	-0.29	-0.40	0.53	0.32
				56	26				73	37				48	29			
	国道171号局	0.33	0.20	0.068	-0.13	-0.26	0.34	0.18	0.075	-0.16	-0.27	0.58	0.28	0.10	-0.30	-0.48	0.58	0.28
					61	21				53	22				48	17		
ホルムアルデヒド	久御山局	3.0	2.6	2.3	-0.4	-0.7	3.6	3.5	3.2	-0.1	-0.4	2.9	1.9	1.6	-1.0	-1.3	2.6	1.6
					87	77				97	89				66	55		
	国道1号局	3.8	3.0	2.5	-0.8	-1.3	4.6	3.6	3.2	-1.0	-1.4	4.1	2.1	1.8	-2.0	-2.3	3.1	2.1
				79	66				78	70				51	44			
	国道171号局	3.9	3.0	2.4	-0.9	-1.5	4.7	3.8	2.9	-0.9	-1.8	4.1	2.1	1.5	-2.0	-2.6	3.3	1.9
					77	62				81	62				51	37		
トルエン	久御山局	-	-	10	-	-	-	-	13	-	-	-	-	15	-	-	-	-
					-	-				-	-				-	-		
	国道1号局	-	-	13	-	-	-	-	17	-	-	-	-	23	-	-	-	-
					-	-				-	-				-	-		
	国道171号局	-	-	6.2	-	-	-	-	8.5	-	-	-	-	9.3	-	-	-	-
					-	-				-	-				-	-		
塩化メチル	久御山局	-	-	1.4	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-

注)単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

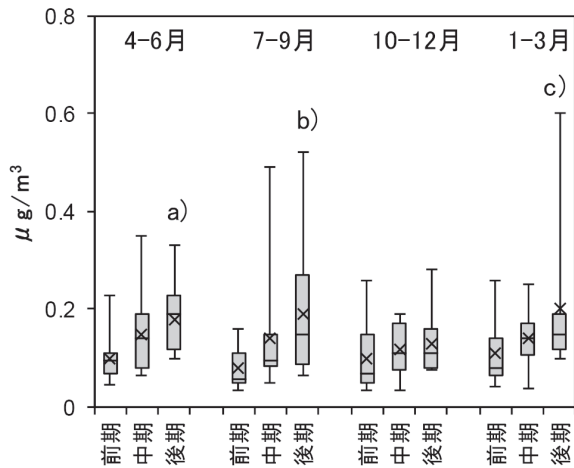


図3. 久御山局における1,2-ジクロロエタン濃度の期間別(前期(2001-2005年度)、中期(2006-2010年度)、後期(2011-2015年度))、季節別(4-6月、7-9月、10-12月、1-3月)の最小値、25%タイル値、中央値、75%タイル値、最大値

注) 凡例は図2と同じ

図中のa)~c)の表記は図4に対応

経年変化が唯一増加傾向にあった1,2-ジクロロエタンは、前期は7-9月が他の季節より低く、後期は10-12月が他の季節より低くなっており、季節変動の傾向が異なっていた。1,2-ジクロロエタン濃度の期間別、季節別の統計値を図3に示す。10-12月は前・後期で顕著な濃度差は見られないが、他の季節では後期において前期の最大値より高濃度となる日が複数あり、これが後期の平均値の上昇に寄与していると考えられた。後期の4-6月、7-9月及び1-3月の最大値を記録した、2015年5月13-14日、2011年7月5-6日及び2012年3月6-7日の気塊の起源を推定するため、久御山局の上空1300mを起点とする後方流跡線解析³⁾を行い、その結果を図4に示した。いずれも後方流跡線が中国大陸を通過しており、大陸からの越境汚染の影響を受けた可能性がある。

塩化メチルとクロロホルムは、明瞭な季節変動は見られなかった。

3. 測定物質間の相関

各測定地点の測定物質間の相関係数を前期と後期に分けて

求めたものを表3に示す。

一般に発生源の類似した物質は、正の相関を示すと考えられる。一方、異なる発生源から発生する物質間でも、双方の発生源が測定地点の近傍にある場合や方向や距離が近い場合は、接地逆転層が形成されるような気象条件下では、同時に濃度が上昇するため相関が強くなると考えられる。

久御山局で0.7以上の相関係数を示したものは、前期においてはトルエン及び塩化メチルを除いた解析対象の55物質間中23物質間であった。特に相関係数が0.9を超過し顕著に相関が強かったのは、共に自動車排出ガスに含まれるベンゼンと1,3-ブタジエン(相関係数 $R=0.921$)、同じくベンゼンと金属加工における洗浄工程や溶剤として使用されるジクロロメタン($R=0.927$)であった。前期では多くの物質が相互に強い相関を示したが、後期では相関係数が0.7を超過したのは55物質中4物質と大きく減少しており、相関係数が0.9を超えた物質はなかった。多くの物質は前期に比較して後期の相関性が低下していた。原因は不明であるが、排出量の減少に付随して環境中の濃度が低下し、濃度相関が見えにくくなったものと考えられる。

2011年度に測定を開始した塩化メチルと相関が顕著に強い物質はなかった。同じくトルエンについて、相関係数が0.7を超過した物質は主に自動車由来とされる1,3-ブタジエン($R=0.750$)のみで、次いで主に固定発生源由来とされるテトラクロロエチレン($R=0.641$)であった。トルエンはガソリンや軽油だけでなく溶剤として広く利用されており、自動車排出ガス由来の物質や固定発生源由来の物質と相関があったと考えられる。

沿道地点である国道1号局及び国道171号局で測定した項目でも概ね同じ傾向であった。国道1号局のベンゼン-トルエンの相関係数は他の2地点よりも低かった。これは、国道1号局のトルエン濃度が他2局よりも高い日が多く、自動車排出ガスだけでなく周辺の固定発生源からの影響をより強く受けている可能性があると考えられた。

4. 測定地点間の相関

3地点とも測定している物質の、前期及び後期の測定地点間の関係図及び相関係数を図5に示す。

ベンゼン、1,3-ブタジエンは前・後期とも3地点間で強

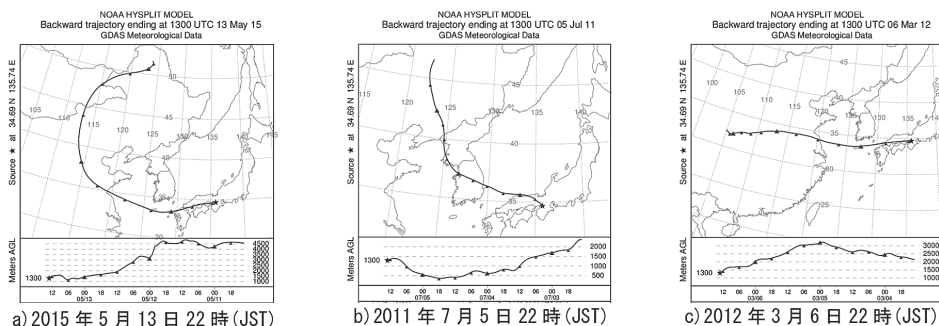


図4. NOAA HYSPLIT MODELによる後方流跡線解析結果
 起点 久御山局、起点高度 1300m、計算時間 72時間
 計算開始時刻 各試料採取期間の中央の時刻とした。

表3. 前期(2001-2005年度)及び後期(2011-2015年度)における測定物質間の相関係数

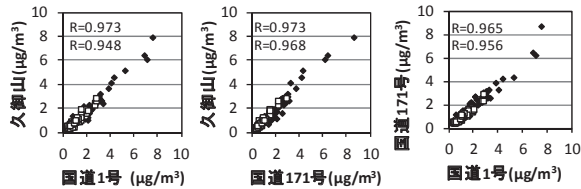
(a)久御山局													
	ベンゼン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	ジクロロメタン	アクリロニトリル	アセトアルデヒド	塩化ビニルモノマー	クロロホルム	1,2-ジクロロエタン	1,3-ブタジエン	ホルムアルデヒド	トルエン	塩化メチル
ベンゼン	0.796 0.485	0.737 0.532	0.927 0.657	0.094 0.547	0.499 0.431	0.809 0.492	0.849 0.429	0.774 0.470	0.921 0.726	0.240 0.026	- 0.550	- 0.385	
トリクロロエチレン		0.578 0.716	0.733 0.413	0.184 0.155	0.485 0.338	0.571 -0.031	0.690 0.167	0.490 -0.097	0.758 0.731	0.308 -0.025	- 0.583	- -0.114	
テトラクロロエチレン			0.774 0.657	0.026 0.231	0.245 0.511	0.668 0.130	0.736 0.343	0.559 0.130	0.731 0.669	0.099 0.257	- 0.641	- -0.036	
ジクロロメタン				0.088 0.433	0.560 0.782	0.788 0.339	0.867 0.553	0.732 0.544	0.891 0.596	0.316 0.478	- 0.579	- 0.304	
アクリロニトリル					0.268 0.379	0.053 0.607	0.277 0.356	-0.017 0.396	0.159 0.332	0.143 0.191	- 0.482	- 0.188	
アセトアルデヒド						0.342 0.282	0.661 0.625	0.457 0.438	0.506 0.491	0.814 0.692	- 0.482	- 0.188	
塩化ビニルモノマー							0.742 0.552	0.730 0.479	0.774 0.095	0.126 0.186	- 0.079	- 0.392	
クロロホルム								0.755 0.546	0.809 0.246	0.499 0.422	- 0.280	- 0.320	
1,2-ジクロロエタン									0.672 0.021	0.242 0.434	- 0.128	- 0.575	
1,3-ブタジエン										0.254 0.000	- 0.750	- -0.038	
ホルムアルデヒド											0.210	0.147	
トルエン												-0.098	
塩化メチル													

(b)国道1号局					
	ベンゼン	アセトアルデヒド	1,3-ブタジエン	ホルムアルデヒド	トルエン
ベンゼン	0.384 0.440	0.904 0.766	-0.013 0.920	0.284	-
アセトアルデヒド		0.355 0.499	0.700 0.274	0.419	-
1,3-ブタジエン			-0.068 0.485	-	-
ホルムアルデヒド				0.184	-
トルエン					-

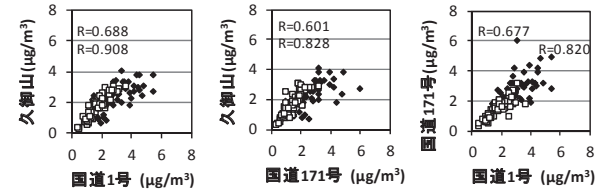
(c)国道171号局					
	ベンゼン	アセトアルデヒド	1,3-ブタジエン	ホルムアルデヒド	トルエン
ベンゼン	0.540 0.228	0.922 0.717	-0.070 0.474	0.363 0.789	- 0.583
アセトアルデヒド		0.468 0.249	0.753 0.264	0.474 -0.066	- 0.587
1,3-ブタジエン			0.264 -0.066	-	-
ホルムアルデヒド				0.222	-
トルエン					-

注) 太字:危険率5%未満で有意、太字+下線:危険率1%未満で有意

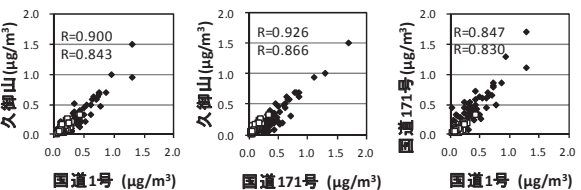
(a)ベンゼン



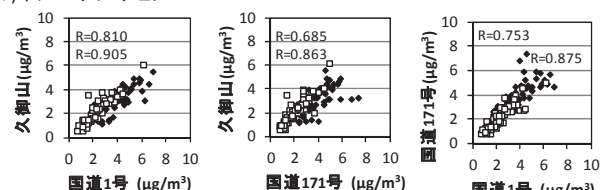
(b)アセトアルデヒド



(c)1,3-ブタジエン



(d)ホルムアルデヒド



(e)トルエン

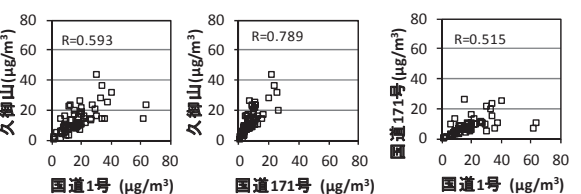


図5. 2001-2005年度及び2011-2015年度の各月の大気中揮発性有機化合物及びアルデヒド類濃度の測定地点(久御山局、国道1号局、国道171号局)間の関係図

◆: 2001-2005年度、□: 2011-2015年度

図中の数字は相関係数(上部が2001-2005年度、下部が2011-2015年度、トルエンは2011-2015年度のみ)

い相関を示した。表1にも示したとおり、後期は両物質とも国道1号局が他2地点より濃度がわずかに高かった。国道171号局と久御山局の濃度差は小さく、自動車排出ガスの影響を同程度受けていると考えられた。アルデヒド類は、前期よりも後期で測定地点間の相関が強くなっているが、排出量の減少に伴い局地的な発生源の影響が小さくなり、広域的な光化学二次生成の影響が大きくなったためと考えられる。トルエンは、3地点間いずれも有意な相関はあるものの、国道1号局が他2地点よりも高濃度であり、相関は他物質に比べて弱かった。国道1号局のトルエン濃度は自動車排出ガス以外の影響も大きいと考えられた。

まとめ

過去15年間の有害大気汚染物質モニタリングのVOC及びアルデヒド類の測定結果をまとめた結果、以下の知見が得られた。

(1) 減少傾向が認められた物質は、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、アクリロニトリル、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒドであった。これらのうち、暖候期よりも寒候期に大きく濃度減少している物質については、固定発生源や自動車排出ガスからの排出が減少しているためと考えられた。アルデヒド類は、7-9月に高濃度となる傾向があり、光化学反応による二次生成の寄与が相対的に大きくなってきていることを示唆している。

(2) 増加傾向が認められた物質は、1,2-ジクロロエタンであった。国内の固定発生源からの排出が減少していることから、広域汚染の寄与が増加している可能性が示唆された。

(3) 塩化メチルは濃度変動が小さいことから、局地的な発生源の影響は小さいと考えられた。トルエンは濃度変動が大きく、測定地点間の差も大きいことから、自動車排出ガスの影響の他、局地的な固定発生源の影響もあると考えられた。

謝辞

本モニタリング業務に係る試料採取や分析業務に携わってこられた数多くの職員の皆様に心より感謝いたします。

引用文献

- 1) 中西貞博, 濱田幸子, 中西理恵, 古山和徳, 河村秀一, 都築英明, 関誠一, 山川和彦. 2005. 京都府における有害大気汚染物質濃度の経年変化と現状について. 京都府保健環境研究所年報, 50, 26-32.
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル. 平成23年3月.
- 3) Draxler, R. R., Rolph, G. D. 2015. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 4) 比嘉良作, 友寄喜貴, 城間朝彰, 田崎盛也, 岩崎綾. 2014. 南城市大里で観測した揮発性有機化合物(VOCs)からみえる越境大気汚染. 沖縄県衛生環境研究報, 48,54-58.
- 5) 村岡俊彦, 豊永悟史, 古澤尚英, 今村修, 北岡宏道. 2013. 九州・山口地域における有害大気汚染物質濃度の経年変化への越境大気汚染の影響. 全国環境研究会誌, 38(4), 177-187.
- 6) 村岡俊彦, 古澤尚英, 今村修, 北岡宏道. 2014. 九州・山口地域における有害大気汚染物質1,2-ジクロロエタン濃度の経年変化への長距離越境大気汚染の影響. 大気環境学会誌, 49(4), 187-197.
- 7) 小中ゆかり, 神田康宏, 森本章嗣, 市川恵子, 原田敬輔, 村野勢津子, 山水敏明, 片岡秀雄, 福田裕, 細末次郎. 2013. 広島市における有害大気汚染物質(1,2-ジクロロエタン)の挙動. 広島市衛研年報, 32,45-50.
- 8) 浦西克維, 浅野勝佳, 菊谷有希, 中西誠. 2014. 奈良県における有害大気汚染物質(1,2-ジクロロエタン)濃度と微小粒子状物質(PM2.5)の挙動. 奈良県景観・環境総合センター研究報告, 2,23-29.
- 9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 化学物質の初期リスク評価書, Ver.1.0, No.3, 1,2-ジクロロエタン, 2005年5月.
- 10) Yokouchi Y., Noijiri Y., Barrie L.A., Toom-Saunty D., Machida T., Inuzuka Y., Akimoto H., Li H.-J., Fujinuma Y., Aoki S. 2000. A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land. Nature, 403, 295-298.