

沖縄県南城市における大気中揮発性有機化合物調査

嘉手納恒・普天間朝好¹⁾・友寄喜貴・与儀和夫

Investigation of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) at Nanjo-shi, Okinawa.

Hisashi KADENA, Tomoyoshi FUTENMA, Nobutaka TOMOYOSE and Kazuo YOGI

要旨：南城市大里で揮発性有機化合物(VOCs)のモニタリング調査および連続調査を行った。モニタリング調査の結果、越境汚染が指摘されているオゾン(O₃)に対してベンゼン、1,2-ジクロロエタンおよびテトラクロロエチレンが有意な正の相関を示した。後方流跡線解析の結果、ベンゼン濃度は中国大陸・日本本土等の上空を経由してくる大陸性気塊が移流する際に濃度が高くなり、太平洋上を経由してくる海洋性気塊が移流する際に濃度が低くなる傾向がみられた。連続調査の結果、O₃と一酸化炭素(CO)および非海塩性硫酸イオンには相関がみられ、またこれらの物質とベンゼン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンおよびジクロロメタンに正の有意な相関がみられた。調査期間中、高濃度のO₃が観測され、CO、非海塩性硫酸イオンおよびベンゼンなどのVOCsにも同様の濃度変動がみられた。流跡線解析の結果、この時の気塊は中国大陸から東シナ海を経由し本県に到達していた。

Key words : 有害大気汚染物質, 揮発性有機化合物

I はじめに

当研究所では有害大気汚染物質モニタリング調査の一環として揮発性有機化合物(以下、「VOCs」)の調査を行っている。近年では、環境基準または指針値が設定されているベンゼン等9物質について、全ての調査地点で環境基準または指針値を下まわっている。ベンゼン濃度の経年変化を図1に示す。ベンゼンを例にとると、以前は環境基準を達成できていない地点もあったが、全国平均¹⁾と同様に徐々に減少しており近年では全ての地点で環境基準を達成している。平成19年度のPRTR集計結果によると、ベンゼンの届出排出量3,796kg/年に対し、届出外推計値は123,324kg/年で、その約97%が自動車等の移動発生源からの排出と推計されており²⁾、本県のベンゼン発生源の大部分が移動発生源によるものだと考えられている。移動発生源からの排出は今後、排ガス規制の強化や規制に対応した車両への代替が進むにつれ更に低減することが予想されている¹⁾。しかし、一方で大

陸からの越境大気に含まれているベンゼンなどの炭化水素濃度が、他の地点から移流してくる場合に比較し、濃度が高いとの報告もあり³⁾、東アジア地域のさらなる経済発展に伴い、今後その寄与が増加することが懸念されている。今回、大気中VOCsの越境汚染の可能性について考察を行ったので報告する。

II 方法

1. 調査地点

調査地点(南城市大里、以下「大里」)を図2に示す。調査地点である当研究所は、標高約100mの小高い丘の上に位置し、周辺は原野および畑地に囲まれており、養鶏・養豚場が点在している。



図2. 調査地点

2. 調査期間

VOCsの季節変動と日単位での濃度変動をとらえるのを目的にモニタリング調査および連続調査をそれぞれ実施した。

(1) モニタリング調査

有害大気汚染物質モニタリング調査として、毎月1回当所屋上でキャニスターを用いて24時間連続採取を行っている。本報では平成19年4月～平成21年3月までのデータ

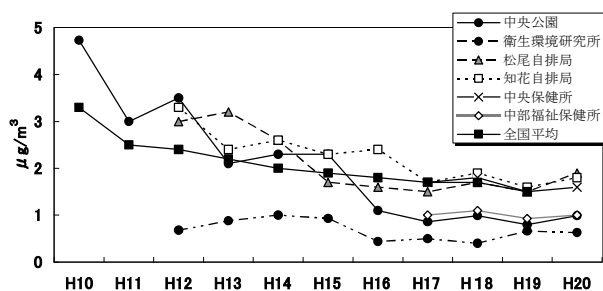


図1. 県内のベンゼン濃度経年変化

1) 現所属 沖縄県文化環境部 環境保全課

(n=24) を用いた。

(2) 連続調査

平成 20 年春に実施された C 型共同研究「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」の九州グループによる硫酸塩調査に併せて、キャニスターによる 1 日単位の連続サンプリングを平成 20 年 5 月 12 日～5 月 23 日および同 6 月 11 日～6 月 16 日に行った (n=16)。

3. 調査方法

(1) VOCs

試料は、6L キャニスターにパッシブサンプラーを接続し、約 3mL/min の一定流量で 24 時間連続採取した。採取した試料は加湿窒素で加圧した後、気体濃縮装置 (Entech 7000 及び同 7100A) を用いて GC-MS (HP5973) に導入し分析を行った。測定条件の詳細は既報に掲載⁴⁾。

(2)非海塩性硫酸イオン (以下、nss-SO₄²⁻)

PTFE ろ紙上に約 10L/min で大気を 24 時間連続吸引した後、蒸留水で抽出し、イオンクロマトグラフィーで分析を行った。nss-SO₄²⁻はナトリウムイオンを海塩指標として算出した。

(3)オゾン(O₃)および一酸化炭素(CO)

連続調査では、同時に O₃ 計(東亜 DKK GUX-253)および CO 計(HORIBA APMA-3500)を稼働させた。

またモニタリング調査の解析には、バックグラウンド地点である与那城局の O₃ データを用いた。

III 結果および考察

1. モニタリング調査

VOCs の季節変動をとらえるためモニタリング調査を実施した。大里のモニタリング調査結果を表 1 に示す。年平均値の算出にあたっては、検出下限値未満の場合は検出下限値の 1/2 倍の値を用い、検出下限値以上で定量下限値未満の値はそのまま測定値を用いた。また得られた年平均値が、年間の最大検出下限値未満の場合に「N.D.」とした。平成 19 年

度の全国平均値と比較するとクロロホルムおよび 1,2-ジクロロエタンを除く物質で全国平均を下まわっており、特に 1,3-ブタジエンのような大気中での寿命が短い物質の濃度が低いことから、調査地点近傍からの移動発生源による影響はほとんどないと考えられる。表 2 に VOCs および O₃ の相関行列を示す。O₃ は近年、越境汚染の影響が指摘されており、その指標として用いた。O₃ と VOCs との相関を検討した結果、ベンゼン、1,2-ジクロロエタンおよびテトラクロロエチレンに O₃ との有意な正の相関がみられた。図 3 に O₃ と相関のみられた VOCs の季節変動および気塊の移流経路を併せて示す。なお気塊の移流経路は NOAA の HYSPLIT model⁵⁾を用いた後方流跡線解析結果を、大陸由来(中国・韓国)、日本本土および海洋性の 3 つに分類したものである。

表 1. モニタリング調査結果(大里)

| | μg/m ³ | | | |
|-------------|-------------------|-------|-------------|------------|
| | H19年度 | H20年度 | 最小～最大(n=24) | 全国平均値(H19) |
| ベンゼン | 0.66 | 0.63 | 0.14～2.0 | 1.3 |
| トリクロロエチレン | N.D. | N.D. | N.D.～0.11 | 0.70 |
| テトラクロロエチレン | N.D. | N.D. | N.D.～0.092 | 0.25 |
| ジクロロメタン | 0.46 | 0.57 | 0.22～1.3 | 1.9 |
| アクリロニトリル | N.D. | 0.024 | N.D.～0.057 | 0.079 |
| 塩化ビニルモノマー | N.D. | N.D. | N.D.～0.10 | 0.039 |
| クロロホルム | 0.23 | 0.34 | 0.068～0.89 | 0.19 |
| 1,2-ジクロロエタン | 0.15 | 0.18 | N.D.～0.62 | 0.12 |
| 1,3-ブタジエン | 0.019 | 0.024 | N.D.～0.043 | 0.14 |

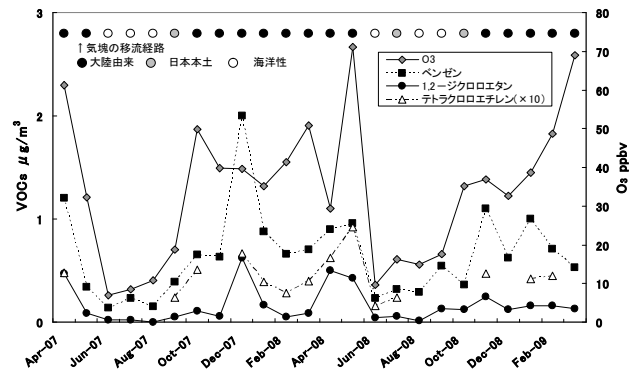


図 3. VOCs と O₃ の季節変動および気塊の移流経路

表 2. VOCs と O₃ の相関行列(モニタリング調査)

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|-------|----|
| 1 Benzene | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 Toluene | 0.500* | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 1,3-Butadiene | 0.108 | 0.520** | 1 | | | | | | | | | | | |
| 4 Dichloromethane | 0.365 | 0.242 | -0.007 | 1 | | | | | | | | | | |
| 5 Chloroform | -0.301 | 0.050 | 0.074 | 0.429* | 1 | | | | | | | | | |
| 6 1,2-Dichloroethane | 0.862** | 0.310 | -0.084 | 0.579** | -0.227 | 1 | | | | | | | | |
| 7 Trichloroethylene | 0.593** | 0.279 | 0.037 | 0.397 | -0.015 | 0.547** | 1 | | | | | | | |
| 8 Tetrachloroethylene | 0.757** | 0.303 | 0.099 | 0.439* | -0.259 | 0.811** | 0.639** | 1 | | | | | | |
| 9 Ethylbenzene | 0.740** | 0.679** | 0.412* | 0.582** | 0.052 | 0.611** | 0.606** | 0.562** | 1 | | | | | |
| 10 Vinylchloride | 0.793** | 0.230 | -0.084 | 0.365 | -0.245 | 0.742** | 0.547** | 0.554** | 0.525** | 1 | | | | |
| 11 m,p-Xylene | 0.494* | 0.676** | 0.494* | 0.462* | 0.209 | 0.297 | 0.514* | 0.269 | 0.859** | 0.288 | 1 | | | |
| 12 o-Xylene | 0.417* | 0.633** | 0.641** | 0.385 | 0.162 | 0.195 | 0.446* | 0.276 | 0.804** | 0.191 | 0.935** | 1 | | |
| 13 Acrylonitrile | 0.628** | 0.316 | 0.071 | 0.368 | -0.352 | 0.754** | 0.361 | 0.711** | 0.510* | 0.367 | 0.220 | 0.153 | 1 | |
| 14 O ₃ | 0.550** | 0.064 | 0.110 | -0.057 | -0.346 | 0.493* | 0.306 | 0.650** | 0.115 | 0.305 | -0.067 | 0.022 | 0.274 | 1 |

** : p < 0.01 * : p < 0.05

表 3. VOCs と O₃, CO および nss-SO₄²⁻の相関行列(連続調査)

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|----|
| 1 Benzene | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 Toluene | 0.577* | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 3 1,3-Butadiene | 0.652** | 0.863** | 1 | | | | | | | | | | | |
| 4 Dichloromethane | 0.933** | 0.394 | 0.541* | 1 | | | | | | | | | | |
| 5 Chloroform | -0.181 | -0.061 | -0.117 | -0.086 | 1 | | | | | | | | | |
| 6 1,2-Dichloroethane | 0.877** | 0.199 | 0.322 | 0.923** | -0.239 | 1 | | | | | | | | |
| 7 Trichloroethylene | 0.738** | 0.499* | 0.567* | 0.740** | -0.163 | 0.729** | 1 | | | | | | | |
| 8 Tetrachloroethylene | 0.916** | 0.385 | 0.464 | 0.897** | -0.411 | 0.943** | 0.790** | 1 | | | | | | |
| 9 Ethylbenzene | 0.424 | 0.942** | 0.734** | 0.268 | -0.010 | 0.097 | 0.454 | 0.292 | 1 | | | | | |
| 10 m,p-Xylene | 0.371 | 0.942** | 0.808** | 0.165 | -0.045 | -0.037 | 0.321 | 0.187 | 0.945** | 1 | | | | |
| 11 o-Xylene | 0.389 | 0.951** | 0.804** | 0.196 | -0.007 | -0.014 | 0.350 | 0.205 | 0.959** | 0.997** | 1 | | | |
| 12 O ₃ | 0.770** | 0.186 | 0.303 | 0.750** | -0.666** | 0.849** | 0.519* | 0.897** | 0.060 | 0.006 | 0.004 | 1 | | |
| 13 CO | 0.929** | 0.426 | 0.536* | 0.869** | -0.446 | 0.870** | 0.631** | 0.936** | 0.265 | 0.234 | 0.239 | 0.909** | 1 | |
| 14 nss-SO ₄ ²⁻ | 0.761** | 0.071 | 0.202 | 0.886** | -0.155 | 0.901** | 0.623** | 0.828** | 0.012 | -0.141 | -0.115 | 0.749** | 0.787** | 1 |

** : p < 0.01 * : p < 0.05

本県の O₃ 濃度は、移流してくる気塊の影響を強く受けており、高濃度になる秋から春にかけては中国大陸や日本本土からの影響が、低濃度になる夏季には太平洋から海洋性気塊の影響が顕著となる⁶⁾。友寄ら⁷⁾は、大里のベンゼン濃度の変動要因について、中国大陸・日本本土等の上空を経由してくる大陸性気塊が移流する際に濃度が高くなり、太平洋上を経由してくる海洋性気塊が移流する際に濃度が低くなると報告している。今回の測定結果を後方流跡線解析結果と照らし合わせた結果、上記報告と同様の傾向がみられた。

1,2-ジクロロエタンの本県における PRTR 排出量は推計値を含めて約 9kg/年(平成 19 年度)と冒頭で述べたベンゼンに比較して非常に小さい²⁾。しかし、今回の調査結果では総じて濃度は低いものの、ベンゼン濃度上昇時に同様のピークがみられることがあった。1,2-ジクロロエタンは大気中での寿命が比較的長い物質のため、長距離輸送される可能性もあり、今後越境汚染の可能性を含めて注視していく必要があると思われる。

テトラクロロエチレンは年間を通して濃度が低く、特に清浄な海洋性気塊が移流してくる夏季などに検出下限値を下回ることがあったものの、冬季はベンゼン等と同様の濃度変動がみられた。テトラクロロエチレンは、工業活動の良い指標とされており辺戸岬においても観測されている⁸⁾。当地点でも分析精度を改善することによって汚染気塊の指標として利用できると思われる。

2. 連続調査

VOCs の日単位での濃度変動をとらえるため連続調査を実施した。O₃ および CO の濃度変動を図 4a に示す。これらの物質は調査期間を通じて同じような濃度変動をしており、特に 5 月 14 日～15 日にかけての O₃ 濃度は日平均値 84ppbv (最高一時間値 97ppbv) となり、本県で観測される O₃ 濃度としては年間を通して最も高いレベルの値であ

った。上記物質と VOCs および nss-SO₄²⁻の相関行列を表 3 に示す。O₃, CO および nss-SO₄²⁻は互いに有意な正の相関がみられ、また VOCs に対しても、ベンゼンおよび 1,2-ジクロロエタンに有意な正の相関がみられた他、ジクロロメタン、テトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンに対しても正の相関がみられた。nss-SO₄²⁻および O₃ などと相関のみられた VOCs の濃度変動を図 4b に示す。O₃ と nss-SO₄²⁻のピークがみられた 5 月 14 日～15 日は、後方流跡線解析の結果より中国大陸から東シナ海を経由し気塊が移流しており(図 5a)、同時にベンゼン、1,2-ジクロロエタン等 VOCs の上昇もみられた。濃度の低下がみられた 5 月 18 日～19 日は気塊が太平洋上を経由して移流してきており(図 5b)、海洋性気塊によって希釈されたため濃度の下がったと思われる。6 月 14 日～15 日の後方流跡線を図 5c に示す。この日は O₃ 濃度が 10ppbv を下回り、VOCs 濃度も最小となっており、清浄な海洋性気塊の影響を受けていたと考えられる。

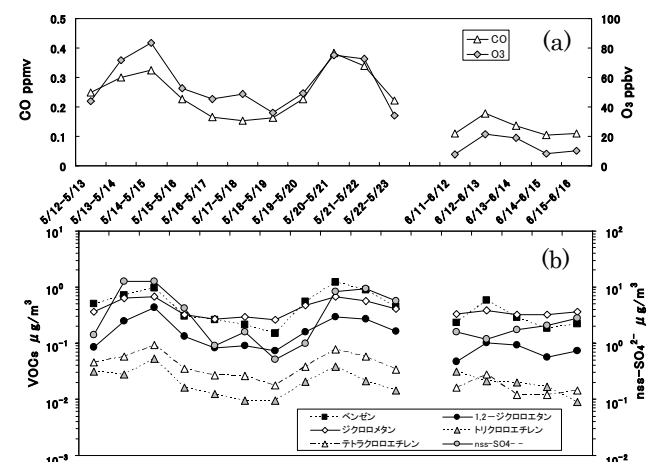


図 4. (a) O₃, および CO の濃度変動
(b) nss-SO₄²⁻ および VOCs の濃度変動

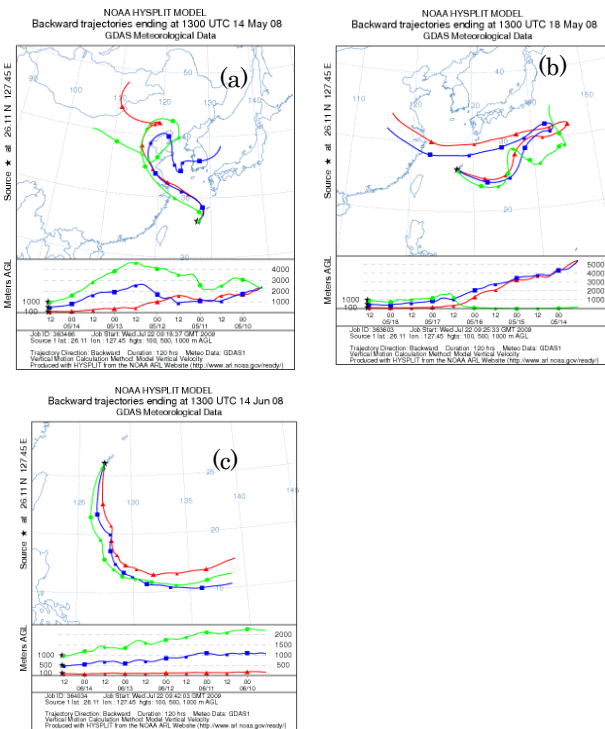


図 5. 後方流跡線解析図

IV まとめ

VOCs の季節変動と日単位での濃度変動をとらえるのを目的にモニタリング調査および連続調査をそれぞれ実施し、VOCs の越境汚染について検討した結果、以下のことが明らかになった。

1. モニタリング調査

- (1) 越境汚染が指摘されている O₃ との相関を調べた結果、ベンゼン、1,2-ジクロロエタンおよびテトラクロロエチレンが O₃ に対して有意な正の相関を示した。
- (2) 後方流跡線解析の結果、ベンゼン濃度は中国大陸・日本本土等の上空を經由してくる大陸性気塊が移流する際に濃度が高くなり、太平洋上を經由してくる海洋性気塊が移流する際に濃度が低くなる傾向がみられた。

2. 連続調査

- (1) 連続調査の結果、O₃ と CO および nss-SO₄²⁻には相関がみられ、またこれらの物質とベンゼン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンおよびジクロロメタンに正の有意な相関がみられた。
- (2) 調査期間中、高濃度の O₃ が観測され、CO、nss-SO₄²⁻ およびベンゼン等 VOCs にも同様のピークがみられた。流跡線解析の結果、この時の気塊は中国大陸から東シナ海を經由して到達していた。その後、濃度の低下がみられた際の気塊は太平洋上を經由して移流してきており、海洋性気塊によって希釈されたため濃度が下がったと考えられる。

以上のように、一部の VOCs に対して越境汚染の可能性が示唆された。今後、東アジア地域の経済発展に伴いその寄与割合が増加することも懸念されるため、引き続きその動向を注視していく必要がある。

V 参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局, 平成 19 年度大気汚染状況報告書平成 20 年 12 月
- 2) 環境省 PRTR インフォメーション広場集計結果 <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>
- 3) Kato, S., Kajii, Y., Itokazu, R., Hirokawa, J., Koda, S., Kinjo, Y., (2004). Transport of atmospheric carbon monoxide, ozone, and hydrocarbons from Chinese coast to Okinawa Island in the Western Pacific during winter. *Atmospheric Environment* 38, 2975-2981.
- 4) 嘉手納恒, 他(2008)沖縄県における大気中揮発性有機化合物調査—平成 19 年度—. 沖縄県衛生環境研究所報, 第 42 号.
- 5) Air Resources Laboratory – HYSPLIT - <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- 6) 嘉手納恒, 他(2007)沖縄県における光化学オキシダントの現況と傾向. 沖縄県衛生環境研究所報, 第 40 号.
- 7) 友寄喜貴, 他(2007)沖縄における大気中ベンゼンに関する濃度変動要因と集団リスクの確定. *大気環境学会誌*, 42(1)56-52.
- 8) 加藤俊吾(2005)東アジアにおける揮発性有機化合物の長距離輸送. 第 46 回大気環境学会講演要旨集 158-159.