

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

比嘉良作・友寄喜貴・城間朝彰・田崎盛也・岩崎綾

Influence of Transboundary air pollution on Volatile Organic Compounds observed in Nanjo, Okinawa

Ryosaku HIGA, Nobutaka TOMOYOSE, Tomoaki SHIROMA, Moriya TASAKI and Aya IWASAKI

要旨： 2004～2013 年度までの沖縄県南城市大里における揮発性有機化合物(VOCs)調査結果を解析したところ、空気塊が大陸経由で飛来した場合に PM_{2.5} とベンゼン及び 1,2-ジクロロエタンなどの塩素化炭化水素類と有意に正の相関が確認された。相関のあったこれらの物質のうちいくつかは、経年増加傾向を示した。

Key words： 沖縄県, 揮発性有機化合物(VOCs), 塩素化炭化水素類, 微小粒子状物質(PM_{2.5}), 越境移流

I はじめに

有害大気汚染物質とは、「継続的に摂取される場合には人の健康をそこなうおそれがある物質で大気汚染の原因となるもの」と大気汚染防止法により定められている。有害大気汚染物質のうち、都道府県等の自治体では優先取組物質 23 物質の常時監視を行っており、それらのうち当研究所では揮発性有機化合物（以下「VOCs」と記す。）11 物質の調査測定を行っている。

近年問題になっている光化学オキシダント（以下「O₃」と記す。）や微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」と記す。）などは、越境移流による影響が大きいと言われている。ベンゼンや 1,2-ジクロロエタンなどの VOCs についても、越境移流との関係について報告されている^{1,2,3)}。

当研究所では、VOCs 測定時に、優先取組物質 11 物質を含めた 44 成分同時測定を行っている。今回、VOCs の経年変化や PM_{2.5} 高濃度時における VOCs の測定結果から、VOCs の越境移流が示唆される結果が得られたので報告する。

当研究所屋上にて実施した。当研究所は周囲を原野に囲まれており、近くに主要幹線道路や大きな発生源等がないため、バックグラウンド地点として位置付けることができる。

2. 調査期間

(1) モニタリング調査

2001 年度から当研究所屋上にて毎月 1 回 24 時間連続サンプリングを行っているが、今回の解析対象は直近 10 年間の 2004～2013 年度とした。ただし、2013 年度は速報値である。

(2) PM_{2.5} 高濃度時調査

九州大学が提供している SPRINTARS⁴⁾を用いて、PM_{2.5} の高濃度予測があった 2013 年 12 月 9 日～10 日まで、17 時間及び 24 時間連続サンプリングを行った。10 日 1 時には、当研究所から 20 km ほど北にある沖縄局の PM_{2.5} の 1 時間値が 105 µg m⁻³ という高い値を記録した。PM_{2.5} 低濃度時の参考値を得るために、10～11 日にも 24 時間連続サンプリングを行った。サンプリング時の PM_{2.5} 濃度について表 1 に示した。

II 方法

VOCs サンプリングは、沖縄県南城市大里に位置する

表 1. VOCs 試料採取時間帯の PM_{2.5} 濃度

採取日時(2013年12月)	採取時間(h)	PM _{2.5} 濃度(µg m ⁻³)	最大	最小
9日 16:00 ～ 10日 9:00	17	47	105 (9日 1時) —	8 (9日 21時)
9日 16:00 ～ 10日 16:00	24	39	105 (9日 1時) —	8 (9日 21時)
参考値(PM _{2.5} 低濃度時)				
10日 16:00 ～ 11日 16:00	24	8.9	18 (10日 16時) —	4 (11日 7時)

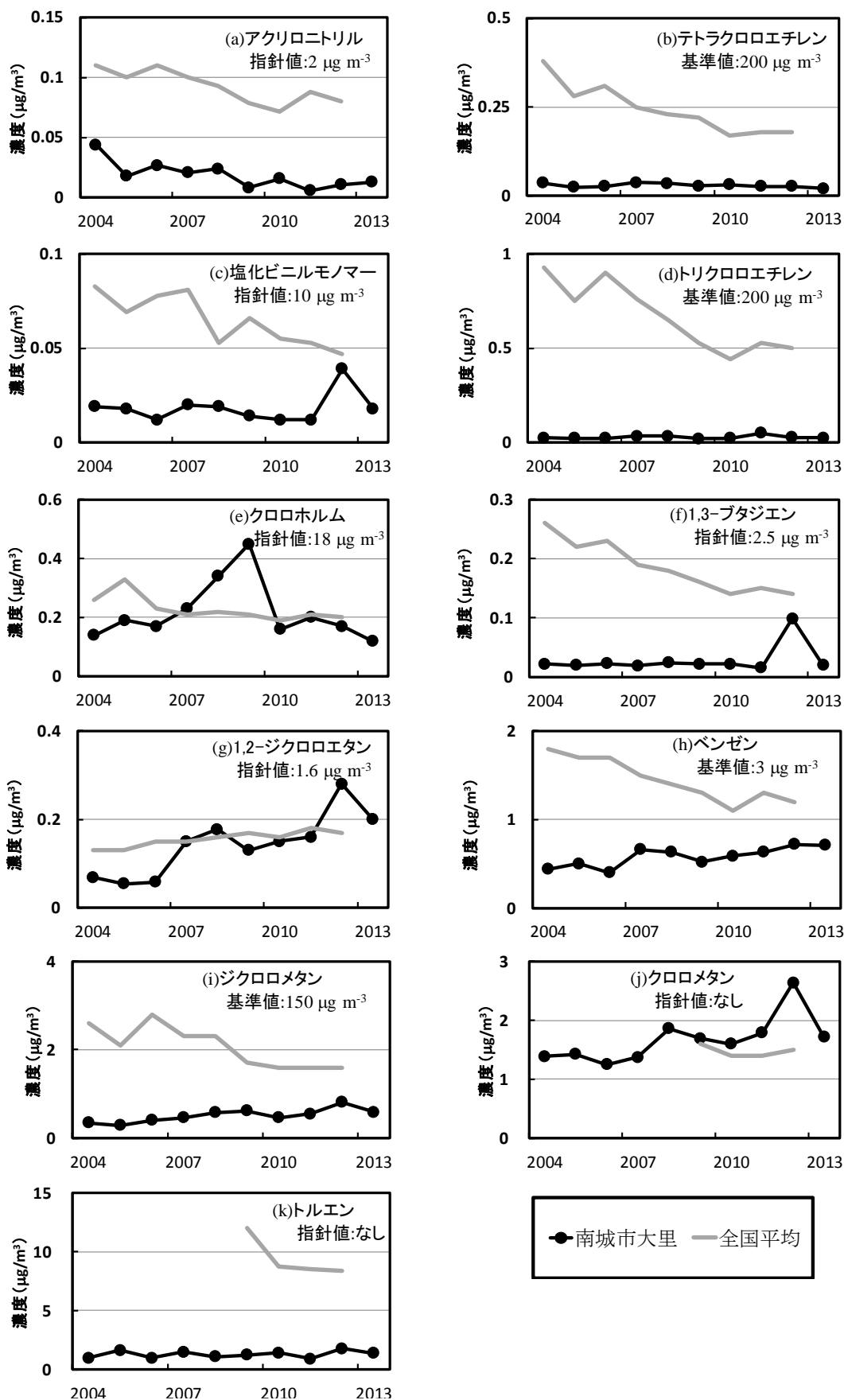


図1. 南城市大里における優先取組物質 VOCs11 物質の 2004~2013 年度の経年変化
 全国平均は、平成 24 年度大気汚染状況報告書より引用

3. 調査方法

(1) VOCs

有害大気汚染物質測定マニュアル⁵⁾に準拠した、6 L キャンスターに、3.3 mL min⁻¹に調整した流量計を接続し、VOCs サンプリングを行った。試料採取後は、窒素加圧を行い、大気濃縮装置 (Entech7000A 及び 7100A) に導入して、GC-MS (Agilent GC6890 及び 7890A, MSD-5973 及び 5975C) で測定した。測定値についても同マニュアルに準拠し、検出下限値未満の場合は、検出下限値の2分の1の値を用いた。

(2) O₃, PM_{2.5}

沖縄県沖縄市美原に位置する中部福祉保健所地内(以下、「沖縄局」という。)に設置された O₃ 計及び PM_{2.5} 測定装置の測定値を用いた。

(3) 後方流跡線解析

越境移流を調べるために、NOAA の HYSPLIT Trajectory model⁶⁾を用いて後方流跡線解析を行った。遡及時間は72時間で、サンプリング時の空気塊が大陸から飛来したときを大陸由来、それ以外で日本本土を通過していないときを海洋由来として分類した。

III 結果と考察

1. 大里における VOCs モニタリング調査の経年変化

当研究所にて調査測定を行った、優先取組物質である VOCs11 物質の経年変化(2004~2013 年度)と全国平均⁷⁾を図1に示した。

基準値及び指針値が定められている物質は、全てそれらを満たしていた。クロロメタンとクロロホルムを除く9物質は、全て全国平均未満であった。

アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、トルエンは、全国平均と同様に減少傾向を示しているか、横ばいであった。

ベンゼンとジクロロメタンは全国平均が減少傾向であるのに対し、大里では増加傾向がみられた。クロロメタン及び1,2-ジクロロエタンは全国平均とともに増加傾向がみられた。2004~2013年度のPRTR集計結果を調べたが、上記優先取組物質のうち、届出排出量及び届出外推計値の合計値が増加傾向にあるものはなかった⁸⁾。

2. PM_{2.5} 高濃度時の調査結果

PM_{2.5} 高濃度時にサンプリングを行った2試料と参考値との濃度比を図2に示した。経年変化で増加傾向を示したベンゼンやジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンも高い比率になっていた。塩素化炭化水素類が高比率になる

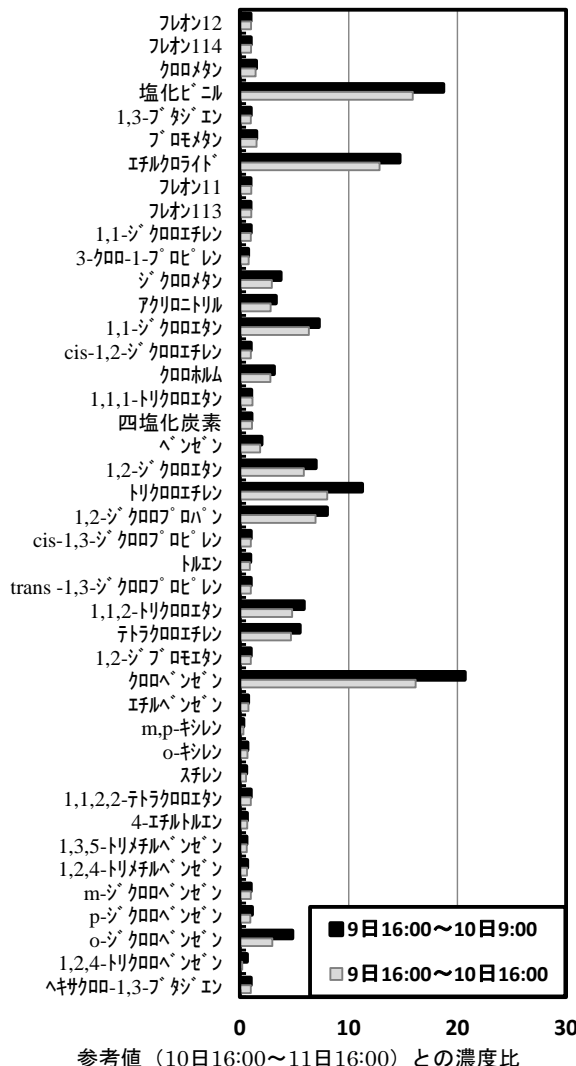


図2. 2013年12月のPM_{2.5}高濃度時に採取した2試料(9日16:00~10日9:00及び9日16:00~10日16:00採取)と参考値(10日16:00~11日16:00採取)との濃度比

傾向がみられた。

2試料を比較すると、PM_{2.5}濃度が高い9日16:00~10日9:00に採取した試料が、塩素化炭化水素類について、より高比率になっていた。

3. 空気塊の由来別における解析

2013年12月のPM_{2.5}高濃度時において、塩素化炭化水素類が高濃度であったことから、越境移流の指標であるO₃, PM_{2.5}とベンゼン及び塩素化炭化水素類との相関を、大陸由来と海洋由来のそれぞれで示した(表2)。塩素化炭化水素類のうち、測定値の半分以上が検出下限値未満の物質については、測定機器の感度の影響が無視できなくなるため除外した。表2より、大陸由来の場合にはPM_{2.5}とベンゼン及び塩素化炭化水素類で有意な正の相関がみられた。

表2. 空気塊の由来別による VOCs 及び O₃, PM_{2.5} の相関

(a) 大陸由来

物質名	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
(1) クロロメタン	1								
(2) ジクロロメタン	0.815 **	1							
(3) クロロホルム	0.530 **	0.583 **	1						
(4) ベンゼン	0.493 **	0.727 **	0.589 **	1					
(5) 1,2-ジクロロエタン	0.799 **	0.951 **	0.615 **	0.741 **	1				
(6) 1,2-ジクロロプロパン	0.716 **	0.912 **	0.614 **	0.808 **	0.954 **	1			
(7) テトラクロロエチレン	0.403 **	0.555 **	0.480 **	0.528 **	0.631 **	0.607 **	1		
(8) O ₃	0.032	0.030	0.239	0.062	0.136	0.106	0.285 *	1	
(9) PM _{2.5}	0.296	0.749 **	0.535 *	0.775 **	0.685 **	0.737 **	0.645 **	0.424	1

※ *:5%有意, **:1%有意

(b) 海洋由来

物質名	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
(1) クロロメタン	1								
(2) ジクロロメタン	0.030	1							
(3) クロロホルム	-0.042	0.181	1						
(4) ベンゼン	0.142	0.203	0.146	1					
(5) 1,2-ジクロロエタン	0.264	0.340 *	0.260	0.739 **	1				
(6) 1,2-ジクロロプロパン	0.144	0.154	0.064	0.539 **	0.650 **	1			
(7) テトラクロロエチレン	-0.057	0.162	0.208	0.373 **	0.520 **	0.503 **	1		
(8) O ₃	0.209	0.090	-0.049	0.528 **	0.501 **	0.137	0.452 **	1	
(9) PM _{2.5}	0.097	0.338	0.301	0.587 *	0.430	0.451	0.160	0.555 *	1

※ *:5%有意, **:1%有意

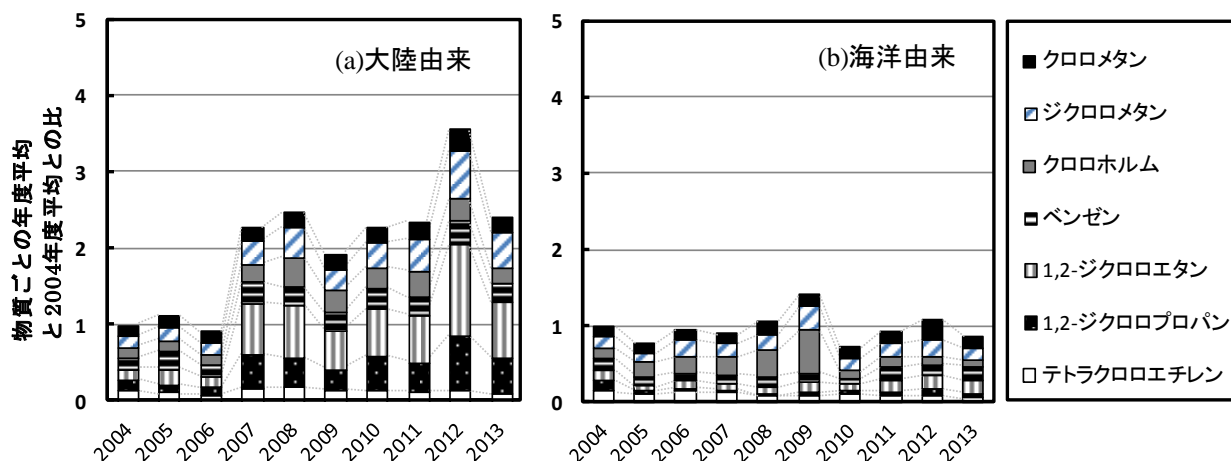


図3. 空気塊の由来別における、ベンゼン及び塩素化炭化水素類の2004年度平均を基準とした経年変化率 (物質ごとの各年度平均値と2004年度の平均値との濃度比の積み上げグラフ)

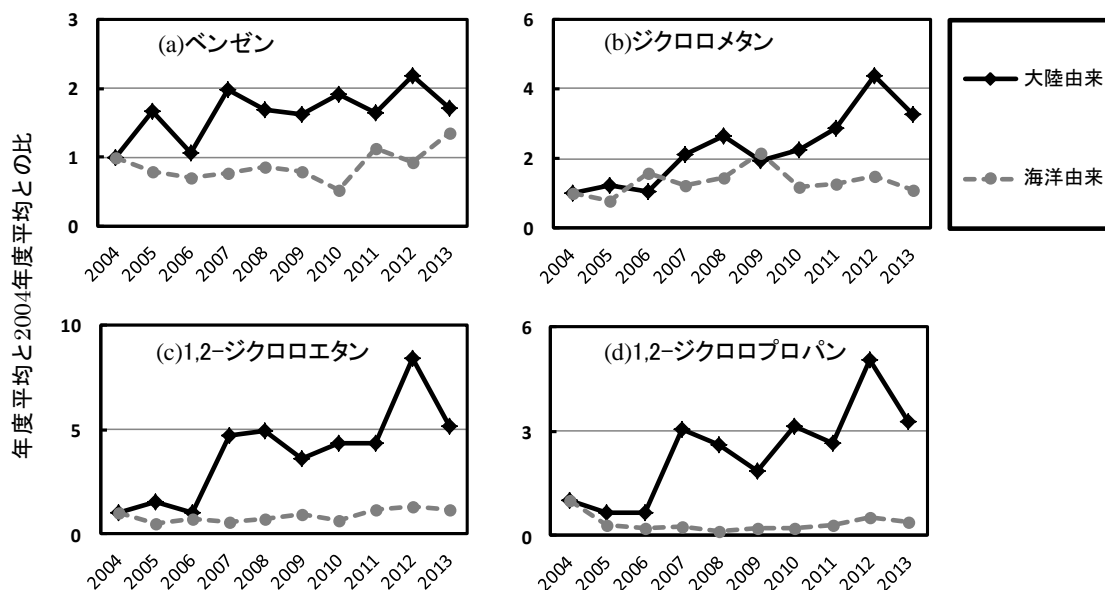


図4. 空気塊の由来別における2004年度平均を基準とした経年変化率

PM_{2.5} と関連のあったベンゼン及び塩素化炭化水素類のうち、ベンゼン、クロロメタン、ジクロロメタン及び1,2-ジクロロエタンに経年的に増加傾向がみられた(図1)。空気塊が大陸由来のとき相関が高くなるため、それぞれの由来における2004年度の平均濃度を基準年として濃度比をとり、物質ごとの経年変化を調べた(図3)。海洋由来の場合には、基準年から大きな変化傾向はなく、概ね横ばいである。大陸由来の場合には、2007年度から基準年の2倍程度まで変化しており、越境移流による影響が近年増大していることが示唆された。大陸由来の場合に、基準年から経年変化率の大きかったベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、及び1,2-ジクロロプロパンの推移を図4に示した。大陸由来の場合、最も経年変化率の大きかった1,2-ジクロロエタンは、基準年の5倍にまで増加していた。塩素化炭化水素類は大気寿命の長い物質が多く、その半減期は数日から数年程度である。そのため、空気中で分解せずに飛来してきたと考えられる。

越境移流により経年増加傾向にある物質がいくつか示唆されたが、この結果は、近隣諸国の経済活動の発展に伴う排出量の増加を表していると考えられる。ただし、基準値等が定められている物質について、最も基準値に近い濃度であるベンゼンであっても、2004～2013年度においては3分の1未満で推移しており、直ちに健康に影響するような水準ではないことが確認された。

V 参考文献

- 1) 友寄喜貴・嘉手納恒・与儀和夫(2007) 沖縄県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推定. 大気環境学会誌, 42: 56-62.
- 2) 嘉手納恒・普天間朝好・友寄喜貴・与儀和夫(2009) 沖縄県南城市における大気中揮発性有機化合物調査. 沖縄県衛生環境研究所報, 43: 55-58.
- 3) 村岡俊彦・古澤尚英・今村修・北岡宏道(2014) 九州・山口地方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: 187-197
- 4) 九州大学(2014) Spectral Radiation-Transport Model for Aerosol Species, (<http://sprintars.riam.kyushu-u.ac.jp/index.html>). 2013年12月アクセス
- 5) 環境省(2011) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル.
- 6) NOAA(2014) HYSPLIT-WEB, (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php). 2014年8月アクセス
- 7) 環境省(2014) 平成24年度 大気汚染状況報告書
- 8) 環境省 PRTR インフォメーション広場集計結果 (<http://www2.env.go.jp/chemi/prtr/prtrinfor/index.html>)