

沖縄県における揮発性有機化合物調査 (平成15年度)

友寄喜貴, 与儀和夫

Ambient air monitoring of Volatile Organic Compounds in Okinawa

Nobutaka TOMOYOSE and Kazuo YOGI

Abstract : This study reports on the monthly monitoring of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Okinawa Prefecture. The results were as follows:

- 1) The 9 kinds of VOCs, including Benzene, identified as the priority Hazardous Air Pollutants (HAPs), were below the Environment Quality Standards etc.
- 2) The annual trend of Benzene concentration at roadside had been decreasing gradually.
- 3) The VOCs detected in comparatively high concentrations at roadside were Toluene, i-Pentane, m+p-Xylene, n-Butane, n-Pentane, Propane, i-Butane, Benzene, o-Xylene and Ethylbenzene etc. There were high correlations among them at roadside.
- 4) In Naha-city, Propane, n-Butane, i-Butane and NOx concentrations were higher, and Benzene concentration was lower than in Okinawa-city. It was thought that these concentration differences were affected by the proportion of passing vehicles which used gasoline, diesel and LPG, respectively, as fuel at both investigation points.
- 5) It was shown that the substances with higher reactivity had the larger rate of concentration decrease as they move from roadside to the surroundings.

Key words : 揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds (VOCs), 有害大気汚染物質 Hazardous Air Pollutants (HAPs), 自動車排出ガス vehicle exhaust gas, 沿道 roadside

はじめに

沖縄は、青い空のイメージが強く、空気の清浄な地域という印象が持たれている。しかし、鉄軌道整備の遅れている沖縄では、交通手段を自動車に頼っているのが現状である。那覇市と東京都特別区の一般道路における交通事情を比較すると、24時間平均交通量はそれぞれ30,140台及び32,032台、平均混雑度はそれぞれ1.27及び1.07となっている¹⁾。これらの指標から、沖縄県の都市部では、首都圏と類似した自動車交通事情であることが推測され、沿道における自動車排出ガスによる大気汚染が懸念される。自動車排出ガス中には、多種多様な揮発性有機化合物（以下、VOC）が含まれており、大気汚染の原因物質となっている。

また、平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正により、地方公共団体では、有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務づけられた。有害大気汚染物質のなかには、多くのVOCが指定されており、発ガン性の指摘されているベンゼン等については、環境基準

等が設定されている。当県では、有害大気汚染物質に指定されているVOCについて、沿道及び一般環境におけるモニタリングを、平成10年から実施している。

さらに、VOCは、光化学大気汚染の主な原因物質でもあり、光化学オキシダントやPM2.5の生成に深く関与する。これらのVOCには、自動車排出ガス中に含まれる物質も、多く存在する。従って、沿道におけるVOCの種類や濃度を把握することは、光化学大気汚染による被害の未然防止の観点からも、重要であると考えられる。当研究所では、光化学大気汚染に関連するVOCについても、平成15年度から調査開始した。

本報では、沿道におけるVOC汚染の実態を把握することを目的として、沿道及び郊外一般環境におけるモニタリング結果について比較検討した。

調査方法

1. 調査地点の概況

調査地点は、沿道2地点（那覇市、沖縄市）及び郊外

般環境1地点(大里村)である。各地点の概況は下記のとおりである。

那覇市(沿道)：那覇市は、沖縄県の県庁所在地であり、約31万人の人口を有する、県最大の都市である。調査は、商業及び観光の中心地のひとつであり、「国際通り」と呼ばれる交通量の多い地点で実施した。同地点は、自動車排出ガス局(以下、自排局)と位置づけており、県内で最大の窒素酸化物(以下、NOx)濃度を示す地点である。通行車両は、普通乗用車の他に、商用貨物車やバス・タクシーが高い割合でみられる。

沖縄市(沿道)：沖縄市は、沖縄本島中部に位置しており、県第2位の人口(約12万5千人)を有する都市である。調査は、国道329号線に面する「知花公民館」で実施した。同地点は、比較的交通量の多い地点であり、自排局と位置づけている。通行車両は普通乗用車が主である。

大里村(郊外一般環境)：大里村(人口約1万2千人)は、沖縄本島南部に位置しており、西北西約9kmには那覇市がある。調査は、標高約100mの小高い丘の上にある「衛生環境研究所」の屋上(地上高8m)で実施した。同地点は、集落の主要道路から約300m離れており、自動車排出ガスの影響が少ない地点である。周囲にはサトウキビ畑が散在し、南西300mに養鶏場、養豚場等があり、東に小さな集落がある。

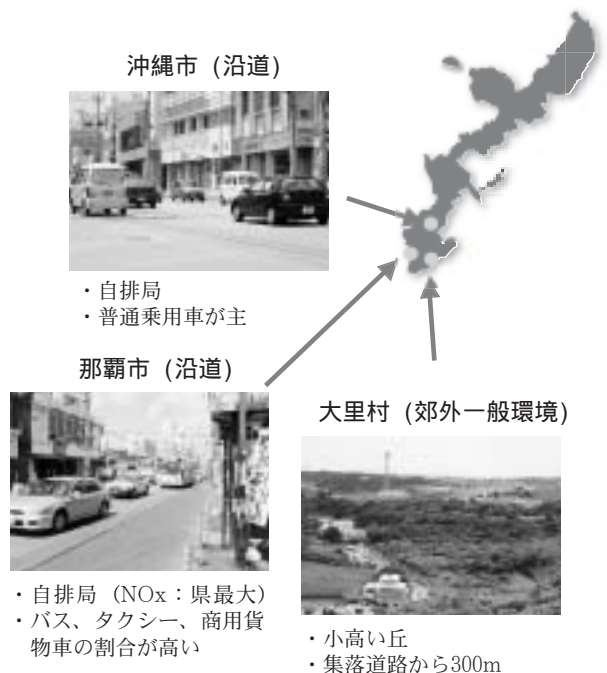


図-1 調査地点

2. 試料採取及び分析方法

2.1 試料採取

平成15年4月から平成16年3月の毎月1回、前述の3地点において、同一日に試料採取を実施した。大気試料は、内部を予め真空にした6Lキャニスタ(RESTEX社製 Silico-CanTM)に、減圧採取用マスフローコントローラ(HEMMI Slide Rule社製 PCS363)を接続し、3.0ml/min程度の一定流量で、24時間連続採取した。

2.2 分析

キャニスタに採取した試料は、実験室において、加湿窒素で加圧希釈した。その後、大気濃縮装置(Entech社製 Entech7000)を用いて、試料を低温濃縮-加熱脱着し、GC/MS(HP社製 6890/5973)を用いて、同定・定量した。

GC/MSの分析条件は下記の通りである。

カラム：RESTEX社製 Rtx-624

長さ60m、内径0.32mm、膜厚1.8 μ m

カラム温度：35 (10分保持) 100 (5 /min)

220 (15 /min, 7分保持)

インターフェース温度：200

イオン源温度：230

キャリアーガス：ヘリウム(99.9999%以上)

1.0ml/min

測定モード：SIM または SCAN (m/z30~300)

標準ガスとしてHAPs-J44及びPAMS-J58(住友精化株)を用いて検量線を作成し、絶対検量線法により定量した。なお、分析方法は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」²⁾に準拠した。

また、那覇市及び沖縄市におけるNOxは、自排局の連続測定(湿式自動測定機)による1時間値を用い、試料採取時に該当する24時間の平均値として算出した。

結果及び考察

1. 環境基準等による評価

沖縄県内の大気環境における有害大気汚染物質による汚染状況を把握するために、環境基準や全国平均値等と比較評価する。平成15年度は、有害大気汚染物質及び光化学大気汚染関連物質について、合計で約70物質を測定した。測定した物質のうち、有害大気汚染物質の優先取組物質について、平成15年度結果を表-1に示す。

有害大気汚染物質に指定されているVOCのうち、9物質が優先取組物質として指定されている。このうち、

表-1 平成15年度有害大気汚染物質
優先取組物質調査結果 (年平均値)

物質名	環境基準 [指針値]	沿道		
		那覇市	沖縄市	一般環境 大里村
ベンゼン	3	1.7	2.3	0.93
トリクロロエチレン	200	N.D.	0.032	0.052
テトラクロロエチレン	200	0.11	0.044	0.059
ジクロロメタン	150	0.40	0.35	1.6
塩化ビニルモノマー	[10]	N.D.	N.D.	N.D.
アクリロニトリル	[2]	0.12	0.098	0.089
1,3-ブタジエン		0.18	0.23	N.D.
クロロホルム		0.11	0.11	0.61
1,2-ジクロロエタン		0.044	0.044	0.050

ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンの4物質には、環境基準が設定されている。また、塩化ビニルモノマー及びアクリロニトリルの2物質には、指針値が設定されている。これら6物質については、環境基準・指針値を基に比較評価した。その他の優先取組物質であるクロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び1,3-ブタジエンの3物質については、環境基準等が設定されていない。そのため、米国環境保護局(以下、US EPA)が設定したユニットリスクに基づく 10^{-5} レベル換算値(以下、US EPA 参考値)を基準として評価した。

なお、本報の報告値は平成15年度の調査結果であるが、全国を取り纏めが終了していないため、全国平均値としては平成14年度結果³⁾を用いて比較評価した。

1.1 環境基準が設定されている物質

1) ベンゼン

ベンゼンは、ガソリンや溶剤に含まれている。主要な発生源は、自動車排出ガスと、石油化学プラント等の製造・使用施設である。国際がん研究機関(以下、IARC)の発ガン性評価では、ランク1(人に対して発ガン性を示す物質)と評価づけられている。

有害大気汚染物質に係る環境基準として、年平均値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下が設定されている。ベンゼンの主な発生源のひとつが、自動車排出ガスに起因するものであるため、沿道において環境基準を超過しやすい傾向が、全国的に観測されている³⁾。

平成15年度調査の結果、県内全ての調査地点で環境基準を満たしていた。また、沿道及び一般環境の全国平均値³⁾と比較しても、それぞれ低い値を示していた。郊外一般環境(大里村)に比較して、沿道(那覇市、沖縄市)で高い傾向がみられ、自動車排出ガスによる影響が示唆された。

沖縄県におけるベンゼンの経年変化を図-2に示す。

平成12年1月より、ガソリン中のベンゼン含有率規制値を、体積比5%以下から1%以下へ低減する法改正が実施された。その後、大気中ベンゼンの漸減傾向が全国的に観測されている³⁾。沖縄県においても、自動車排出ガスの影響の少ない郊外一般環境(大里村)では横這いであるが、沿道(那覇市、沖縄市)ではベンゼン濃度の低下傾向がみられた。ガソリン中のベンゼン含有率の低減効果が反映されているものと考えられる。

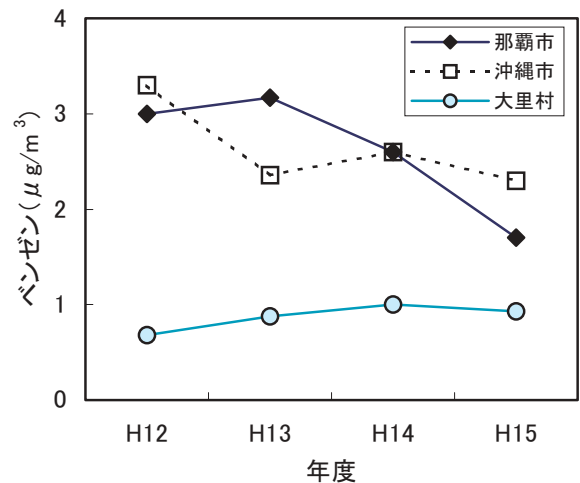


図-2 ベンゼンの経年変化

2) トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタン

トリクロロエチレンは金属の脱脂洗浄剤、テトラクロロエチレンはドライクリーニング溶剤、ジクロロメタンは溶剤・樹脂等として使用されている。IARCの発ガン性評価では、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンがランク2A(人に対して発ガン性を示す可能性がある物質のうち可能性の高い物質)、ジクロロメタンがランク2B(人に対して発ガン性を示す可能性がある物質のうち可能性の低い物質)と評価づけられている。

有害大気汚染物質に係る環境基準として、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンについては年平均値 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、ジクロロメタンについては年平均値 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下が設定されている。

平成15年度調査の結果、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンは、全ての調査地点で環境基準を大幅に下回った。全国平均値³⁾と比較しても、低い値を示していた。

ジクロロメタンは、郊外一般環境(大里村)のほうが、沿道(那覇市、沖縄市)より高濃度となった。大里村の調査地点は当研究所屋上であり、屋上にはドラフト排気口が設置されているため、実験室で使用されたジクロロ

メタンの影響が考えられる。しかしながら、全国平均値と比較すると、低い値³⁾であった。

1.2 指針値が設定されている物質

1) 塩化ビニルモノマー及びアクリロニトリル

塩化ビニルモノマーはポリ塩化ビニル樹脂の原料、アクリロニトリルはアクリル繊維の原料等として用いられる。IARCの発ガン性評価では、塩化ビニルモノマーがランク1、アクリロニトリルがランク2Bと評価づけられている。

有害大気汚染物質に係る指針値として、塩化ビニルモノマーについては年平均値 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、アクリロニトリルについては年平均値 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下が設定されている。

平成15年度調査の結果、塩化ビニルモノマーは全ての調査地点で検出下限値以下であり、アクリロニトリルは環境基準を大幅に下回った。全国平均値³⁾と比較すると、塩化ビニルモノマーは低く、アクリロニトリルは同レベルであった。

1.3 その他の優先取組物質

1) 1,3-ブタジエン

1,3-ブタジエンは、合成ゴム等に含まれている。また、自動車燃料の燃焼生成物としても排出される。IARCの発ガン性評価では、1,3-ブタジエンはランク2Aと評価づけられている。

日本における環境基準等は設定されていないが、US EPA参考値として、 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ が設定されている³⁾。平成15年度調査の結果、全ての調査地点で、US EPA参考値より低い値であった。全国平均値³⁾と比較しても、低い値を示していた。

郊外一般環境(大里村)と比較すると、沿道(那覇市、沖縄市)で高濃度であり、自動車燃料の燃焼生成物としての1,3-ブタジエンの寄与が示唆された。

2) クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン

クロロホルムはフッ素樹脂の原料、1,2-ジクロロエタンは塩化ビニルモノマーの原料として用いられる。IARCの発ガン性評価では、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンともに、ランク2Bと評価づけられている。

日本における環境基準等は設定されていないが、US EPA参考値として、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンとも、 $0.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ が設定されている³⁾。

平成15年度調査の結果では、郊外一般環境(大里村)のクロロホルムが、US EPA参考値より高い値であっ

た。これは、ジクロロメタンと同様に、屋上のドラフト排気口から排出されたクロロホルムの影響が考えられる。全国平均値³⁾と比較すると、郊外一般環境(大里村)のクロロホルムを除き、低い値を示していた。

以上をまとめると、沖縄県における大気環境中の有害大気汚染物質は、概ね環境基準等を満たしていた。全国平均値と比較しても、良好であるという結果が得られた。なお、平成16年度より、郊外一般環境(大里村)の調査地点を、ドラフト排気の影響を受けにくい場所へ変更した。

2. 自動車排出ガス由来物質の挙動

沿道(那覇市、沖縄市)及び郊外一般環境(大里村)の調査結果を比較し、沿道における大気汚染物質の挙動について検討した。

沿道において高濃度で検出された主なVOCは、トルエン、イソペンタン、m+p-キシレン、ブタン、ペンタン、プロパン、ベンゼン、イソブタン、o-キシレン及びエチルベンゼン等であった。これら主要10物質について、年平均値を図-3に示す。沿道(那覇市、沖縄市)と郊外一般環境(大里村)を比較すると、明らかな濃度差がみられた。また、沿道の2地点を比較すると、プロパン、ブタン及びイソブタンの濃度差が大きいことが特徴的であった。これらは、LPG燃料の主成分である。那覇市の調査地点は、観光及び商業の中心地のひとつである「国際通り」に設置しており、通行量の多いLPG車(タクシー)の排出ガスからの寄与が示唆された。

各調査地点における、主要10物質間の相関行列を表-2に示す。沿道の2地点については、自動車排出ガス影響の指標となる1,3-ブタジエン及びNOxを加えた相関行列を示した。沿道において、これら12物質は互いに高

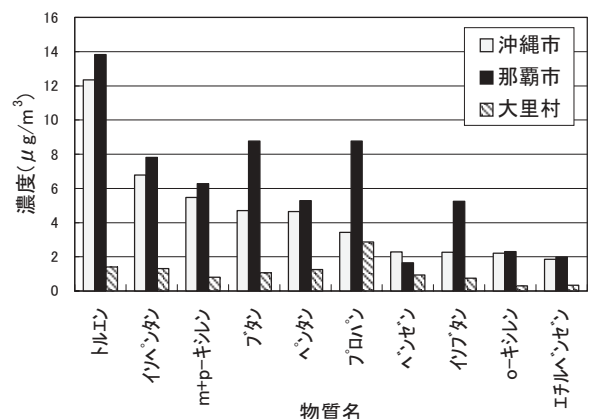


図-3 沿道において高濃度で検出された VOC

表-2 沿道における主要物質の相関行列

那覇市(沿道)												
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
(1) ヘンゼン	1											
(2) トルエン	0.89	1										
(3) エチルベンゼン	0.82	0.90	1									
(4) m+p-キシレン	0.85	0.88	0.97	1								
(5) o-キシレン	0.87	0.88	0.97	1.00	1							
(6) プロパン	0.87	0.80	0.89	0.76	0.74	1						
(7) イソブタン	0.90	0.86	0.78	0.85	0.83	0.97	1					
(8) ブタン	0.87	0.80	0.68	0.76	0.74	1.00	0.97	1				
(9) イソペンタン	0.88	0.80	0.66	0.72	0.73	0.95	0.91	0.95	1			
(10) ヘンタン	0.93	0.89	0.87	0.92	0.92	0.93	0.95	0.93	0.93	1		
(11) 1,3-ブタジエン	0.92	0.95	0.78	0.82	0.83	0.87	0.88	0.87	0.89	0.90	1	
(12) NOx	0.77	0.51	0.61	0.59	0.62	0.56	0.56	0.56	0.57	0.68	0.48	1

沖縄市(沿道)												
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
(1) ヘンゼン	1											
(2) トルエン	1.00	1										
(3) エチルベンゼン	0.98	0.98	1									
(4) m+p-キシレン	0.99	0.98	0.98	1								
(5) o-キシレン	0.99	0.99	0.99	0.99	1							
(6) プロパン	0.79	0.82	0.80	0.79	0.79	1						
(7) イソブタン	0.98	0.98	0.96	0.98	0.98	0.86	1					
(8) ブタン	0.99	0.99	0.97	0.98	0.98	0.84	0.99	1				
(9) イソペンタン	0.99	0.99	0.99	0.97	0.99	0.82	0.98	0.99	1			
(10) ヘンタン	0.98	0.98	0.99	1.00	1.00	0.78	0.97	0.98	0.98	1		
(11) 1,3-ブタジエン	0.98	0.99	0.97	0.95	0.97	0.86	0.97	0.98	0.99	0.95	1	
(12) NOx	0.98	0.97	0.93	0.94	0.94	0.80	0.96	0.96	0.96	0.93	0.87	1

大里村(郊外一般環境)										
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(1) ヘンゼン	1									
(2) トルエン	-0.03	1								
(3) エチルベンゼン	0.10	0.83	1							
(4) m+p-キシレン	0.11	0.72	0.89	1						
(5) o-キシレン	0.10	0.73	0.87	0.93	1					
(6) プロパン	0.17	0.56	0.32	0.56	0.51	1				
(7) イソブタン	-0.06	0.72	0.44	0.59	0.50	0.89	1			
(8) ブタン	-0.05	0.70	0.45	0.61	0.54	0.88	0.98	1		
(9) イソペンタン	-0.09	0.70	0.51	0.67	0.63	0.83	0.92	0.94	1	
(10) ヘンタン	-0.14	0.53	0.46	0.66	0.60	0.78	0.75	0.78	0.88	1

白抜: 1%で有意(両側)
下線: 5%で有意(両側)

い相関を示し、自動車排出ガスの寄与を示唆していた。沿道の2地点を比較すると、沖縄市では物質間にかかなり高い相関 ($r > 0.9$) がみられたのに対し、那覇市における相関は若干低くなった。

沿道2地点におけるベンゼンとNOxの関係について、図-4に示す。沖縄市では、ベンゼンとNOx間に高い相関がみられた。一方、那覇市では、沖縄市に比較して、NOxは高濃度であるが、ベンゼンは低濃度であり、両物質間の相関も低い結果となった。

沖縄市の調査地点では、ガソリンを燃料とする普通乗用車の通行が主である。また、那覇市の調査地点では、ディーゼルを燃料とする商用貨物車やバス、LPGを燃料とするタクシーの通行する割合が高い。一般に、ガソリン車と比較して、ディーゼル車はNOx排出量が多く、LPG車はベンゼン排出量が少ない。これらのことを考慮すると、沿道2地点における主要物質の濃度特性や相関は、両地点の通行車両状況(ガソリン車・ディーゼル車・LPG車の割合)を反映した結果であると考えられる。

郊外一般環境(大里村)では、沿道における主要VOC

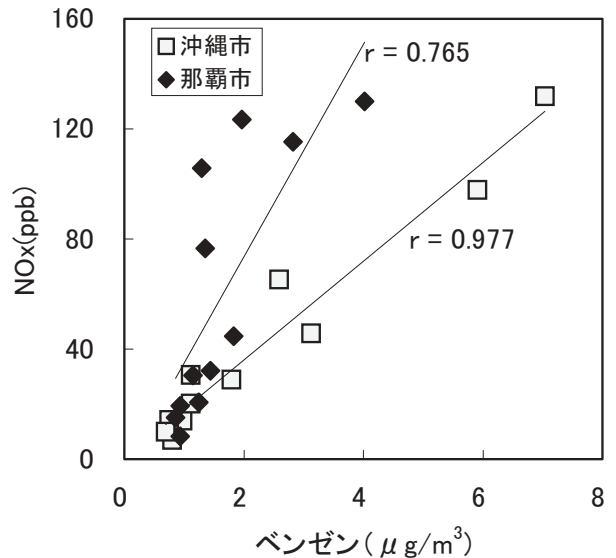


図-4 沿道におけるベンゼンとNOx

の濃度は低いレベルであり、ベンゼンと他のVOC間の相関もみられなかった。郊外一般環境(大里村)では、自動車排出ガスの影響が小さいことを反映していた。

都市部において高濃度で存在するVOCが都市部から山間部へ拡散する際、濃度低下する傾向は、各物質の大気中での反応性と一致したという報告がある⁴⁾。本調査においても、沿道と郊外一般環境における濃度差は、各VOCの大気中での反応性(大気中での寿命)に関連があるものと考えられる。すなわち、沿道において自動車等から高濃度で排出されたVOCは、それぞれの大気中での反応性に応じて減少しながら拡散し、郊外一般環境に到達する。その反応性に応じて減少した濃度が、「郊外一般環境/沿道の濃度比」の違いに反映されているものと考えられる。

大里村調査地点周辺の通行車両は普通乗用車が主であ

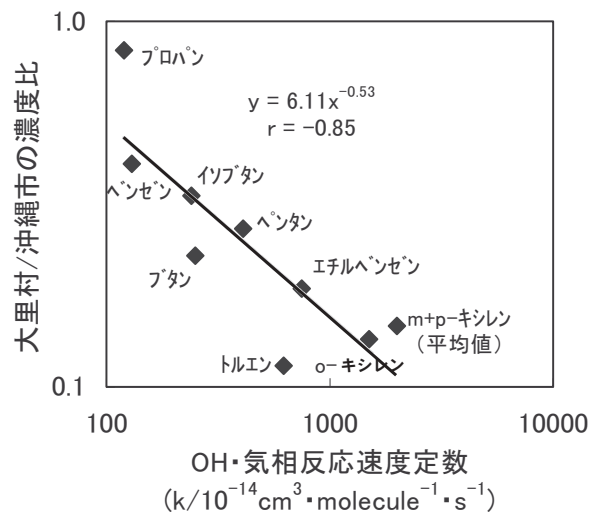


図-5 郊外一般環境/沿道の濃度比と反応性の関係

るため、「大里村/沖縄市の濃度比」が、「郊外一般環境/沿道の濃度比」として代用できると仮定した。VOCの大気中での反応性を表す指標となる「OHラジカルとの反応速度定数」⁵⁾と、「郊外一般環境/沿道の濃度比」の関係を、図-5に示す。反応速度定数が大きな物質ほど、「大里村/沖縄市の濃度比」が小さくなる傾向がみられた。すなわち、大気中での反応性が高い(寿命が短い)物質ほど、沿道から郊外一般環境へ拡散する際、濃度低下する割合が大きいことが示された。

以上をまとめると、沿道における大気汚染物質の挙動は、通行車両の状況や各物質の反応性と関連が深く、地点毎の特徴を反映していることが示された。

今後、更なる知見の蓄積により、地点毎の特徴を考慮した健康リスク評価や、VOCの関与する光化学オキシダント等の生成量推定等が可能となると考える。

まとめ

沖縄県におけるVOCについて、平成15年度の調査結果を解析したところ、以下のことが示唆された。

- 1) ベンゼンをはじめ、有害大気汚染物質の優先取組物質9物質では、環境基準・指針値等を概ね満たしていた。
- 2) 沿道におけるベンゼンについて、平成12年度から平成15年度調査の結果、漸減傾向がみられた。ガソリン中ベンゼン含有率規制値を低減する法改正の効果が反映されているものと考えられる。
- 3) 沿道において比較的高濃度で検出された主なVOCは、トルエン、イソペンタン、m+p-キシレン、ブタン、ペンタン、プロパン、ベンゼン、イソブタン、o-キシレン及びエチルベンゼン等であった。沿道では、これらの物質は互いに高い相関を示した。

4) 那覇市では、沖縄市に比較して、プロパン、ブタン、イソブタン及びNO_x濃度は高く、ベンゼン濃度は低い傾向を示した。これらの結果は、両調査地点の通行車両状況(ガソリン車・ディーゼル車・LPG車の割合)を反映した結果であると考えられた。

5) 「OHラジカルとの反応速度定数」と、「郊外一般環境/沿道の濃度比」について検討した。その結果、大気中での反応性の高い物質ほど、沿道から郊外一般環境へ拡散する際、濃度低下する割合が大きいことが示された。

以上の結果から、沖縄県におけるVOCによる大気汚染は概ね問題のないレベルであり、それらの物質の挙動は、地点毎の特徴を反映していることが示唆された。

今後、更なる知見の蓄積により、健康リスク評価や、光化学オキシダント等の生成量推定等が可能となると考える。

V 参考文献

- 1) 沖縄総合事務局 (2001) 平成11年度道路交通センサス(<http://www.road.dc.ogb.go.jp/ir/data/jyutai/jyutai004.html>)
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課 (平成9年) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル
- 3) 環境省環境管理局 (2003) 平成14年度大気汚染状況報告書: 103-134
- 4) 竹内庸夫ら (2003) 揮発性有機化合物の都市部と山間部における濃度特性, 第44回大気環境学会年会講演要旨集: 365
- 5) (財) 光産業技術振興協会 (2004) 9. 環境フォトリクス, 光技術動向調査報告書: 4 (<http://www.oitda.or.jp/main/technology/technology0409.pdf>)