

<報文>

広島市における大気中の揮発性有機化合物（VOCs）濃度について*

加藤寛子**・神田康弘***・細末次郎**・下田喜則**・坂本哲夫**

キーワード ①揮発性有機化合物 ②昼夜別調査 ③PM2.5

要 旨

大気環境中のVOCs濃度をより詳細に把握するため、平成26～27年度に、昼間と夜間に区切った昼夜別調査を実施した。固定発生源の影響があるVOCsは、昼間濃度が高く、夜間濃度が低い傾向が見られ、昼間/夜間比は1.6以上となった。特定の期間に濃度が上昇したVOCsについては、PM2.5及びNO₂濃度との関連性や後方流跡線解析の結果から、それらのVOCsの由来を推測することができた。また、有害モニタリングで、PM2.5と共にVOCsが高濃度となった事例についても紹介する。

1. はじめに

揮発性有機化合物（以下「VOCs」という。）は、揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称である。トルエン、キシレン、酢酸エチルなど多種多様な物質が含まれ、光化学オキシダントの原因の一つとなっている。また、VOCsを含む気体状大気汚染物質は化学反応により二次生成粒子となり、都心ではPM2.5の発生源の約50%を占めているが、生成過程や動態は不明点も多い¹⁾。

広島市では、有害大気汚染物質モニタリング調査（以下「有害モニタリング」という。）の一環として、市内5地点でVOCsの調査を行っており、通常24時間連続でサンプリングを実施している。

大気環境中のVOCs濃度をより詳細に把握するため、平成26～27年度に、昼間と夜間に区切った昼夜別調査を実施した。

この結果、有害モニタリングでは把握することが困難な、VOCsの濃度変動を確認することができた。この変動の要因を検討するため、大気汚染常時監視測定局（以下「大気測定局」という。）の測定値との比較、後方流跡線解析を行った。また、有害モニタリングにおいて、PM2.5とVOCsが高濃度となった事例について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査は安佐南区役所（広島市安佐南区、一般環境）、井

口小学校（広島市西区、一般環境）、比治山測定局（広島市南区、沿道）、楠那中学校（広島市南区、固定発生源周辺）で実施した。調査地点を図1に示す。

2.2 調査期間

昼夜別調査については、楠那中学校は平成28年1月18日（月）～21日（木）、井口小学校は平成27年2月3日（火）～6日（金）、比治山測定局は平成29年3月27日（月）～30日（木）に調査を実施した。

通常の有害モニタリングについては、平成29年9月19日（火）～20日（水）に調査を実施した。

2.3 測定物質

クロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、トルエン、テトラクロロエチレン及びキシレンの12物質について測定した。

2.4 測定方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に従い分析を行った。昼夜別調査のサンプリング時間は、昼間を9時～16時、夜間を16時～翌日9時とし、3日間計6回（期間①～⑥）（昼間3回、夜間3回）連続で実施した。

*Concentration of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Hiroshima City

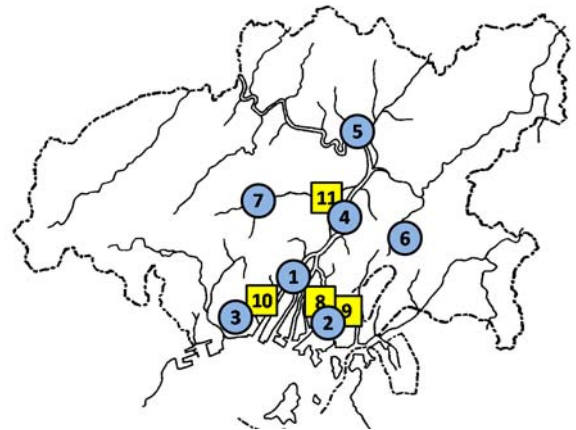
**Hiroko KATO, Jiro SAIMATSU, Yoshinori SHIMODA, Tetsuo SAKAMOTO（広島市衛生研究所）Hiroshima City Institute of Public Health

***Yasuhiro KANDA（広島市環境局施設部施設課）Facilities Division, Hiroshima City Government



調査地点名	住所	地域分類
① 安佐南区役所	安佐南区	一般環境
② 井口小学校	西区	一般環境
③ 比治山測定局	南区	沿道
④ 楠那中学校	南区	固定発生源周辺

図1 調査地点



1 三篠小学校	2 皆実小学校	3 井口小学校
一般局	4 安佐南区役所	5 可部小学校
	6 福木小学校	7 伴小学校
8 紙屋町	9 比治山	10 庚午
11 古市小学校		

図3 大気測定局地点

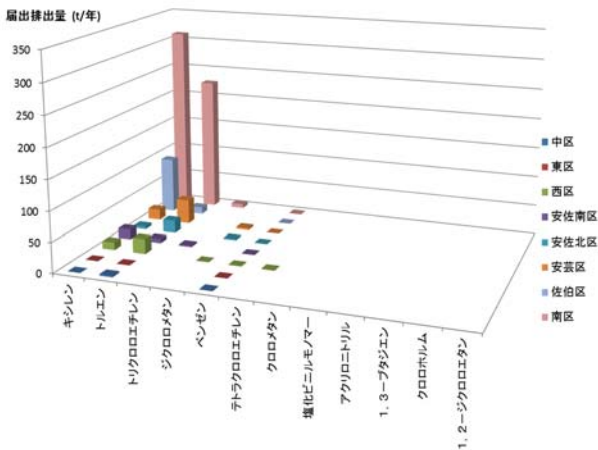


図2 広島市におけるPRTR届出に係る大気への排出量

2.5 後方流跡線解析

気塊の後方流跡線解析は、National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) のAir Research Laboratory (ARL) より提供されているHYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) モデルを利用した³⁾。気象データはGDAS を用い、起点高度は上空1500mとし、計算時間は72時間とした。

3. 結果及び考察

3.1 固定発生源周辺におけるVOCs濃度変動

2016年の広島市におけるPRTRで届出されている事業所からの大気への排出量を図2に示す。広島市内では、南区でトルエン、キシレン等のVOCsが多く排出されており、特に楠那中学校近隣の固定発生源からのトルエン、キシレン排出量は、南区の約8割を占める⁴⁾。楠那中学校で昼

夜別測定を行い、固定発生源の影響による濃度変動を調査した。

調査結果を表1に示す。トルエン、キシレン及びトリクロロエチレンは昼間濃度が高く、夜間濃度が低い傾向が見られ、昼間/夜間比は1.6以上であった(表2)。これらの物質は図2に示した、南区で多く排出されている物質と一致しており、昼間濃度が高く、夜間濃度が低いことから、近隣の固定発生源の影響をうけて変動していると考えられた。

3.2 PM2.5とVOCsの濃度変動の関係

広島市内には11の測定局があり、そのうち一般局は三篠小学校、皆実小学校、井口小学校、安佐南区役所、可部小学校、福木小学校及び伴小学校、自排局は紙屋町、比治山、庚午及び古市小学校である(図3)。昼夜別調査時における大気測定局のPM2.5及びNO₂濃度を図4に示す。PM2.5については、期間①～⑥のそれぞれの平均値を算出した。

3.2.1 井口小学校

井口小学校での調査時に、大気測定局のPM2.5濃度は期間⑤から⑥にかけてピークを迎えた。なお調査期間中に環境基準は超過していない。また、平均値では期間⑤が最大となった(図5)。VOCsの調査結果を表1に示す。ジクロロメタン、トルエン、テトラクロロエチレン及びキシレンは昼間濃度が高く、夜間濃度が低い傾向が見られ、昼間/夜間比は1.6以上であった(表2)。楠那中学校の調査結果と同様に、これら物質は近隣の固定発生源の影響を受け変動していると考えられた。

表1 昼夜別調査結果（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

楠那中学校	期間①	期間②	期間③	期間④	期間⑤	期間⑥
	1日目昼間	1日目夜間	2日目昼間	2日目夜間	3日目昼間	3日目夜間
クロロメタン	1.5	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4
塩化ビニルモノマー	0.029	0.047	<0.0092	0.052	0.049	0.023
1,3-ブタジエン	0.037	0.019	0.024	0.037	0.025	0.043
アクリロニトリル	0.029	0.014	0.014	0.010	0.016	0.016
ジクロロメタン	0.61	0.31	0.52	0.42	0.46	0.65
クロホルム	0.14	0.10	0.10	0.098	0.096	0.094
1,2-ジクロロエタン	0.17	0.11	0.076	0.074	0.066	0.066
ベンゼン	1.1	0.93	0.65	0.88	0.84	1.0
トリクロロエチレン	0.48	0.042	0.29	0.073	0.094	0.048
トルエン	8.2	2.7	5.8	3.8	8.6	6.7
テトラクロロエチレン	0.029	<0.0089	0.015	0.012	0.017	<0.0089
キシレン	2.6	0.96	2.0	1.7	4.1	2.7

井口小学校	期間①	期間②	期間③	期間④	期間⑤	期間⑥
	1日目昼間	1日目夜間	2日目昼間	2日目夜間	3日目昼間	3日目夜間
クロロメタン	1.4	1.4	1.6	1.5	1.7	1.5
塩化ビニルモノマー	<0.0092	<0.0092	<0.0092	0.055	0.055	<0.0095
1,3-ブタジエン	0.080	0.10	0.10	0.11	0.099	0.084
アクリロニトリル	<0.0087	0.013	0.013	0.075	0.031	0.015
ジクロロメタン	1.5	0.44	1.3	0.59	1.3	0.35
クロホルム	0.092	0.090	0.091	0.12	0.18	0.090
1,2-ジクロロエタン	0.080	0.077	0.082	0.13	0.19	0.090
ベンゼン	1.0	0.74	0.99	1.2	1.8	0.87
トリクロロエチレン	<0.0051	<0.0051	<0.0051	0.038	0.21	<0.0051
トルエン	3.6	2.1	5.1	3.7	6.3	1.8
テトラクロロエチレン	0.11	0.027	0.19	0.026	0.039	<0.0089
キシレン	1.4	1.0	3.3	2.1	2.2	1.1

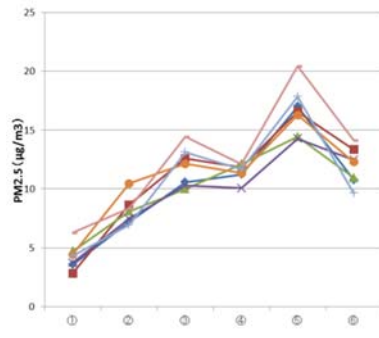
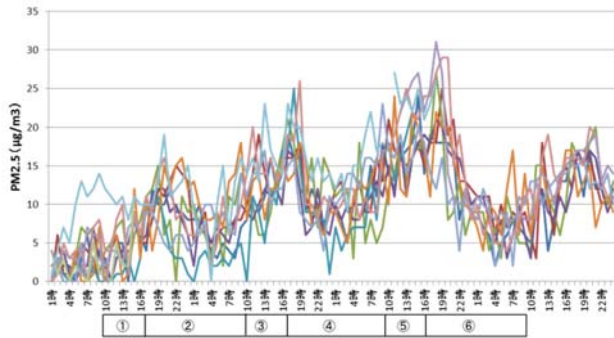
比治山測定局	期間①	期間②	期間③	期間④	期間⑤	期間⑥
	1日目昼間	1日目夜間	2日目昼間	2日目夜間	3日目昼間	3日目夜間
クロロメタン	1.2	1.4	1.4	1.5	1.4	1.5
塩化ビニルモノマー	0.0092	<0.0092	<0.0092	0.011	<0.0092	<0.0092
1,3-ブタジエン	0.040	0.054	0.052	0.060	0.047	0.091
アクリロニトリル	0.029	0.020	0.057	0.032	0.039	0.038
ジクロロメタン	0.44	0.78	0.71	0.62	0.58	0.92
クロホルム	0.13	0.20	0.19	0.19	0.17	0.20
1,2-ジクロロエタン	0.11	0.15	0.14	0.14	0.17	0.21
ベンゼン	0.58	1.0	1.2	1.2	0.88	1.1
トリクロロエチレン	0.057	0.018	0.16	0.0070	0.50	0.18
トルエン	1.4	1.6	3.2	1.7	2.8	4.1
テトラクロロエチレン	<0.0089	0.023	0.019	0.013	0.027	0.055
キシレン	0.79	0.84	2.1	0.79	1.2	2.2

表2 昼夜別調査結果 昼間/夜間比

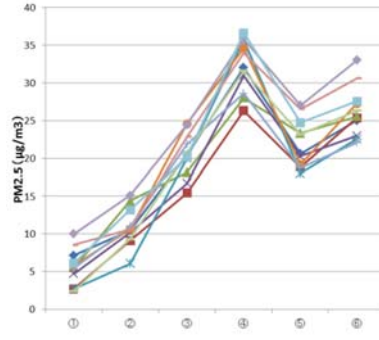
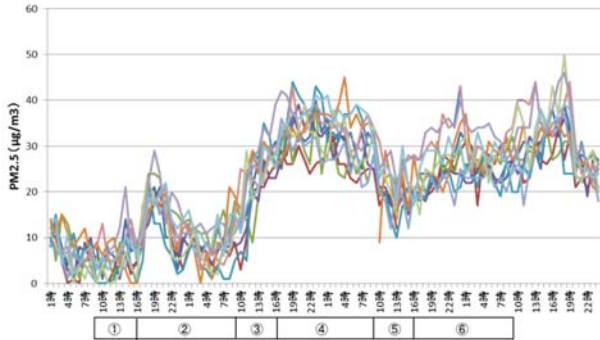
	楠那中学校			井口小学校			比治山測定局		
	昼間平均	夜間平均	昼間/夜間比	昼間平均	夜間平均	昼間/夜間比	昼間平均	夜間平均	昼間/夜間比
クロロメタン	1.4	1.4	1.0	1.6	1.5	1.1	1.3	1.5	0.91
1,3-ブタジエン	0.029	0.033	0.87	0.093	0.098	0.95	0.046	0.068	0.68
アクリロニトリル	0.020	0.013	1.5	-	-	-	0.042	0.030	1.4
ジクロロメタン	0.53	0.46	1.2	1.4	0.46	3.0	0.58	0.77	0.75
クロホルム	0.11	0.097	1.2	0.12	0.10	1.2	0.16	0.20	0.83
1,2-ジクロロエタン	0.10	0.083	1.3	0.12	0.099	1.2	0.14	0.17	0.84
ベンゼン	0.86	0.94	0.92	1.3	0.94	1.4	0.89	1.1	0.81
トリクロロエチレン	0.29	0.054	5.3	-	-	-	0.24	0.068	3.5
トルエン	7.5	4.4	1.7	5.0	2.5	2.0	2.5	2.5	1.0
キシレン	2.9	1.8	1.6	2.3	1.4	1.6	1.4	1.3	1.1

※検出下限値未満の値を含む物質は除く

井口小学校昼夜別調査時 (PM2.5)



比治山測定局昼夜別調査時 (PM2.5)



比治山測定局昼夜別調査時 (NO_x)

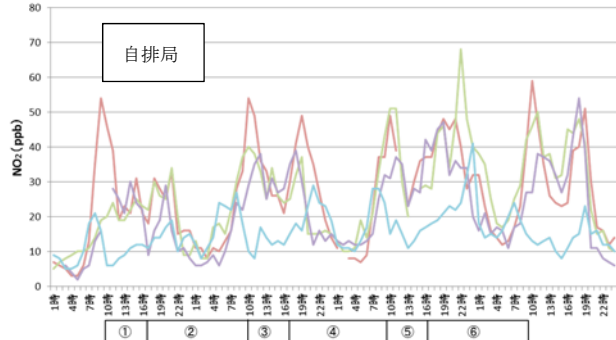
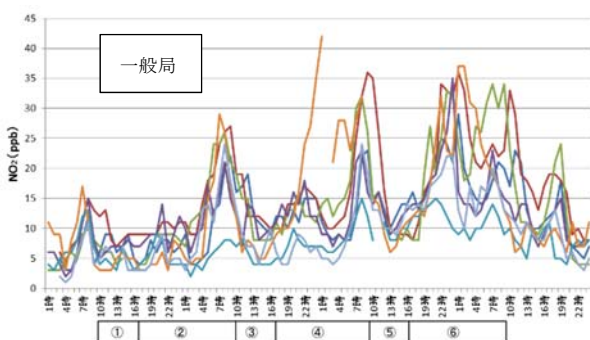


図4 大気測定局の測定結果 (昼夜別調査時)

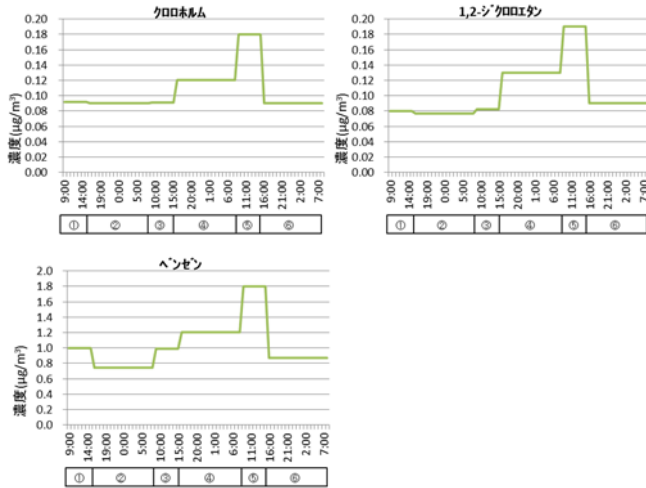


図5 VOCs濃度の時間変動(昼夜別調査, 井口小学校)

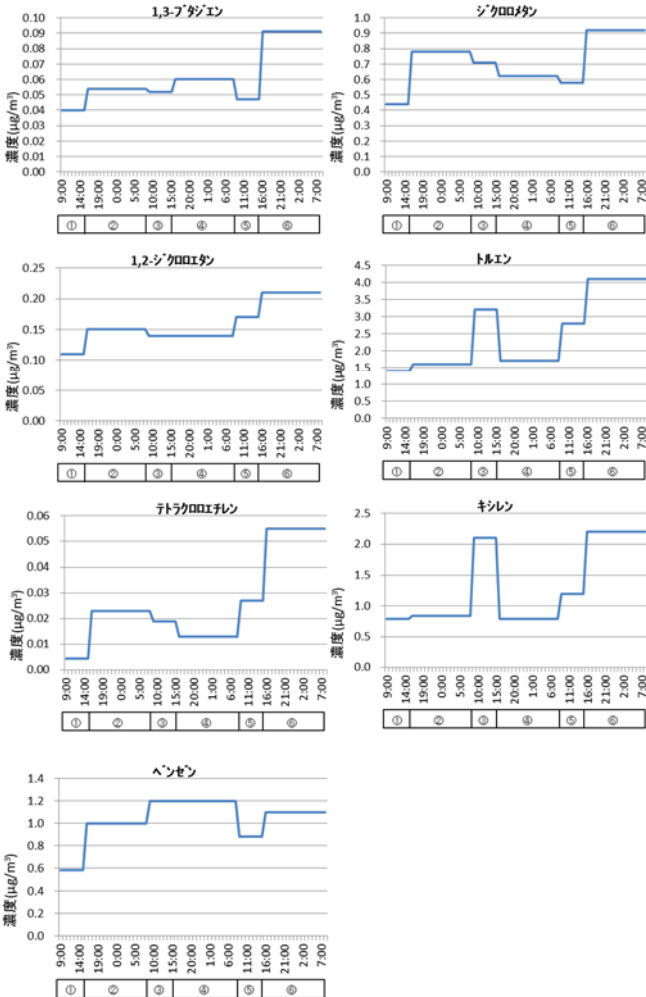
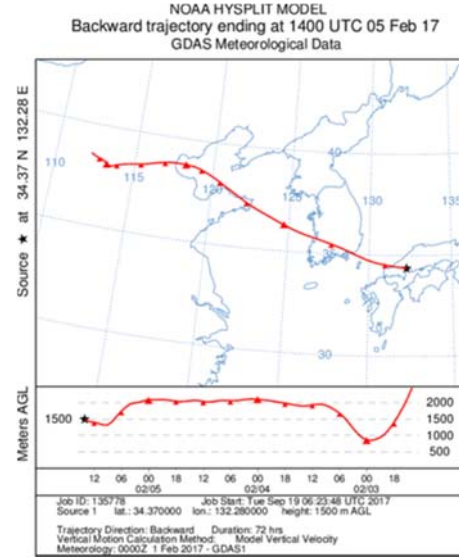


図7 VOCs濃度の時間変動(昼夜別調査, 比治山測定局)

クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼンの濃度変動を図5に示す。図4のPM2.5と同様に、期間⑤に突出したピークがあり、PM2.5との関連性が示唆された。PM2.5がピークを迎えた期間⑤（2月5日14時）の後方流跡線解

井口小学校昼夜別調査時（期間⑤）



比治山測定局昼夜別調査時（期間④）

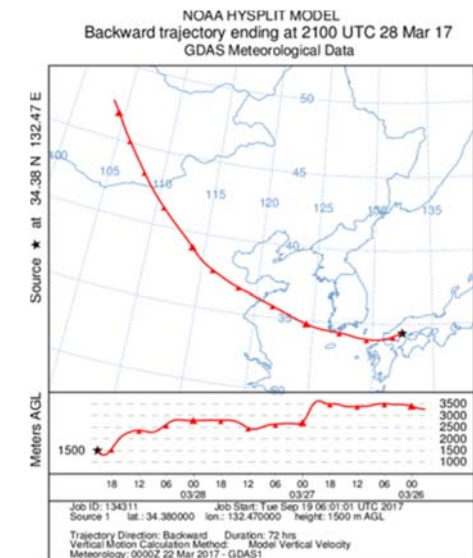


図6 後方流跡線解析結果(昼夜別調査)

析の結果を図6に示す。気塊は中国を通過し、国内に流入していた。

クロロホルム、1,2-ジクロロエタンについて、2016年の広島市におけるPRTRでの大気への届出排出事業所はなく（図2）、特に1,2-ジクロロエタンはほとんどが届出事業所からの排出とされる⁴⁾ことから、市内に発生源はないものと考えられる。また、これらのVOCsの大気中での半減期は7日～数か月と長い⁵⁾。このことから、これらのVOCsは大陸から長距離輸送され国内に流入した、もしくは市外の発生源から排出され、大陸からの気塊に乗り市内に流入してきたことが考えられる。

3.2.2 比治山測定局

昼夜別調査時における大気測定局のPM2.5濃度は期間④と期間⑥に上昇した。なお調査期間中に環境基準は超

表3 平成29年9月有害モニタリング測定結果（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

	安佐南区役所			井口小学校			比治山測定局		
	測定値	平均値	最大値	測定値	平均値	最大値	測定値	平均値	最大値
クロロメタン	1.6	1.5	2.0	1.6	1.5	2.1	1.5	1.5	2.1
塩化ビニルモノマー	0.92	0.025	0.27	1.2	0.028	0.29	0.69	0.024	0.18
1,3-ブタジエン	0.12	0.084	0.21	0.14	0.075	0.22	0.10	0.13	0.32
アクリロニトリル	0.11	0.033	0.095	0.24	0.048	0.14	0.12	0.038	0.091
ジクロロメタン	1.6	0.74	1.4	1.5	0.75	1.6	1.4	0.76	1.5
クロホルム	0.89	0.17	0.40	0.77	0.20	0.47	0.80	0.19	0.43
1,2-ジクロロエタン	0.79	0.16	0.57	0.83	0.16	0.70	0.65	0.17	0.58
ベンゼン	1.5	0.93	1.9	1.3	0.89	2.2	1.4	1.1	2.2
トリクロロエチレン	0.066	0.041	0.15	0.031	0.032	0.12	0.22	0.15	0.42
トルエン	4.2	3.7	8.4	3.5	4.5	15	3.5	4.4	12
テトラクロロエチレン	0.073	0.058	0.20	0.054	0.052	0.20	0.062	0.044	0.15
キシレン	1.6	1.7	4.2	1.4	1.8	4.4	1.4	2.2	5.9

※平均値、最大値は平成25年～28年度の値

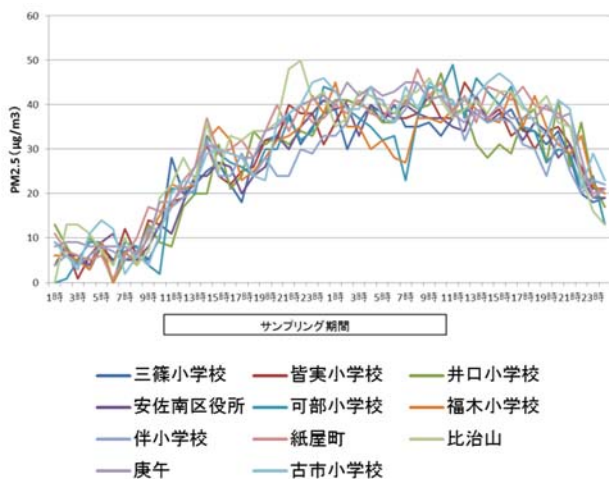


図8 大気測定局の測定結果（PM2.5）（9月有害モニタリング時）

過していない。また、NO₂については、周期的な日内変動に加え、期間⑥に濃度の上昇が見られた。平均濃度が高い自排局より、平均濃度が低い一般局の方が上昇は顕著であった（図4）。

VOCsの調査結果を表1に示す。楠那中学校での調査結果と同様に、同じ南区に位置する比治山測定局でもトルエン、キシレン等は近隣の固定発生源の影響をうけ、昼間は濃度が高く、夜間は低い傾向になると予測したが、夜間である期間⑥で濃度の上昇があり、昼間である期間⑤より高かった（図7）。また、この期間⑥の濃度上昇は、1,3-ブタジエン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、テトラクロロエチレン、キシレンに共通して見られた。先述の通り、1,2-ジクロロエタンは市内に発生

源はないものと考えられることから、期間⑥に近傍の固定発生源とは異なる影響を受けた可能性がある。また、大気中に排出された1,3-ブタジエンの半減期はおよそ3～6時間⁹⁾と短いこと、主に地域的な発生源に起因する汚染物質であるNO₂が、期間⑥に全市的に上昇したことなどから、広島市の近隣地域で発生または停滞していたVOCsを含む汚染物質が、市内に流入してきた可能性が示唆された。高橋ら¹⁾は、東京近郊で発生した汚染物質が風で輸送された結果、北関東において微小粒子状物質が高濃度となっていると報告しており、期間⑥についても同様の状況であった可能性がある。

また、期間④にはベンゼンの濃度の上昇が見られた（図7）。後方流跡線解析の結果、期間④（3月28日21時）では中国を通過した気塊が国内に流入していた（図6）。期間⑥では長距離輸送を示すような結果は得られなかった。

ベンゼンは、主な排出源が自動車等の排気ガスであることから、濃度上昇の明確な原因は不明である。しかし沖縄のバックグラウンド地域の調査⁶⁾では、気塊が中国から移流した際にベンゼンが高濃度を示しており、期間④のベンゼンについても長距離輸送され国内に流入した可能性がある。

3.3 有害モニタリングでのVOCs高濃度事例

平成29年9月の有害モニタリングは9月19日～20日にサンプリングを行った。安佐南区役所、井口小学校、比治山測定局の測定結果を表3に示す。工事のため楠那中学校は別の日にサンプリングを行った。塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、クロホルムが高濃度となった。特に、塩化ビニルモノマーについては、平成25年～28年度

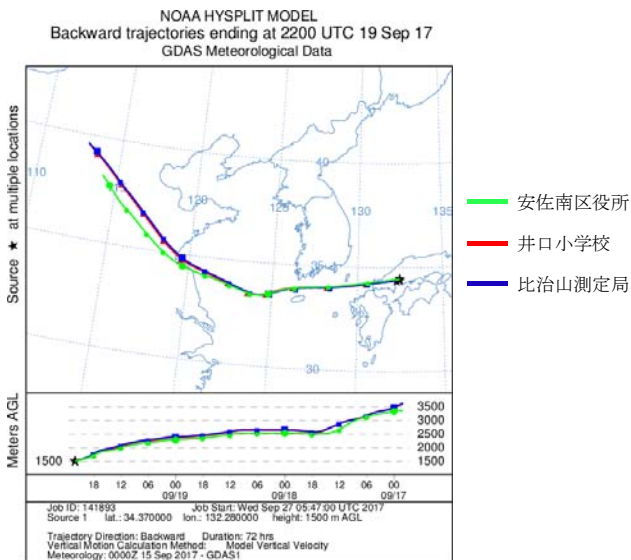


図9 後方流跡線解析結果（9月有害モニタリング）

の年平均濃度の20倍以上の濃度が観測された。

調査時の気象状況については、採取期間中は20日2時まで南寄りの風、3時から7時までは北寄りの風に変わり、8時に再び南寄りの風となった。平均風速は3.0m/sであり、風速が弱く大気汚染物質が停滞しやすい状況であったと考えられた。また19日に、気象庁は視程は10km以下となる煙霧であったと発表している⁷⁾。

サンプリング期間の大気測定局のPM2.5の値を図8に示す。特に20日は日平均値が環境基準である $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える地点もあった。20日に有害モニタリングを実施した3地点について、後方流跡線解析を行った結果を図9に示す。サンプリング期間には中国から気塊が流入しており、越境汚染の可能性が示唆された。

高濃度であったVOCsは、届出事業所からの排出が全体の8割以上を占めており、特に塩化ビニルモノマーについては、ほとんどが届出事業所から排出されている⁴⁾。図2に示したとおり、これらのVOCsについては、広島市内ではPRTRでの大気への届出排出量がないことから、市外から流入してきた可能性が高い。また、これらのVOCsの大気中での半減期は数日から数か月と長い⁵⁾ことから、大陸から長距離輸送され国内に流入した、もしくは市外の発生源から排出され、大陸からの気塊に乗り市内に流入してきたことが考えられる。

当市では、過去にも有害モニタリングの際に、1,2-ジクロロエタンが高濃度となった事例がある。平成24年5月の高濃度事例では、1,2-ジクロロエタンの上昇に関連して、大気測定局のSPM、PM2.5が高濃度となった。この高濃度事例では、気塊に乗って発生源から高濃度のまま市内に到達するなどの可能性が考えられ、大陸からの移流やその影響による煙霧などの特殊な状況が生じたことにより、過去例のない特殊事例となったものと推察でき

ると報告されている^{8) 9)}。また、平成24年5月の高濃度事例においても、気象庁は煙霧と発表しており、今回の平成29年9月の有害モニタリングと似た状況であったと考えられた。

4. まとめ

- (1) 固定発生源の影響があるVOCsは、昼間濃度が高く夜間濃度が低い傾向が見られ、濃度の昼間/夜間比は1.6以上であった。地点ごとに周辺の状況が異なるため、この特徴が見られる物質は地点ごとに異なった。
- (2) 特定の期間に濃度が上昇したVOCsについては、PM2.5及びNO₂濃度との関連性や後方流跡線解析の結果、それらのVOCsの由来を推測することができた。

5. 引用文献

- 1) 高橋克行, 伏見暁洋, 森野悠, 飯島明宏, 米持真一, 速水洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治: 北関東における微小粒子状物質のレセプターモデルと放射性炭素同位体比を組み合わせた発生源寄与率推定. 大気環境学会誌, 46, 3, 156~163, 2011
- 2) 環境省: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月)
- 3) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Air Resources Laboratory (ARL) : HYSPLIT Trajectory Model Website, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php (2017.9.19)
- 4) 環境省: PRTRインフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html> (2017.9.19)
- 5) 環境省: 化学物質ファクトシート 2012年度版
- 6) 友寄喜貴, 嘉手納恒, 与儀和夫: 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, 2007
- 7) 気象庁: 過去の気象データ検索, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (2017.9.29)
- 8) 小中ゆかり, 神田康弘, 森本章嗣, 市川恵子, 原田啓輔, 村野勢津子, 山水敏明, 片岡秀雄, 福田裕, 細末次郎: 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. 広島市衛生研究所年報, 32, 40~50, 2013
- 9) 日浦盛夫, 砂田和博: 広島県における浮遊粒子状物質高濃度事例の解析. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告, 20, 23~28, 2012