

京都におけるベンゼンなど大気中揮発性有機化合物濃度の経年変化（2001－2004）

環境科学センター 山田 悦，布施 泰朗

1. 緒 言

大気中揮発性有機化合物（VOCs）はオゾン形成などに関与し、地球温暖化の原因の一つと考えられている。いくつかの VOCs は、都市環境の濃度レベルで有害性あるいは変異原性がある¹⁾。特にベンゼンは白血病の原因となる発ガン性物質であり²⁾、1997年に環境基準値（年平均 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が設定されている。2001年からは化学物質管理法（PRTR 法）が適用され、企業や大学、研究所などでは、これらの物質の使用や廃棄などをきちんと管理し、大気、水、土壌など環境への排出を含めて行政に報告することになった。このような背景の下で、VOCs 汚染実態の把握とリスク評価が急がれているが、日本においては VOCs のモニタリングはまだ多くは行われていない。また、都市環境中の VOCs は種類が多く、自動モニタリングの技術も確立していないことなどから、汚染実態の把握が十分になされているとは言えない状況である^{3),4)}。有害大気汚染物質は長期的な暴露による健康影響が問題となる物質であり、環境基準値に関しても年平均値として定められているため、そのモニタリングでは、長期間の平均的な濃度を把握することが重要である。しかし、種々の VOCs の発生量、濃度分布と変動、汚染メカニズムなどに関する体系的な研究はほとんどなされていない。

大気中揮発性有機化合物の試料採取方法として、容器採取法、固体吸着－溶媒抽出法、固体吸着－加熱脱着法、及び誘導體生成－溶媒抽出法の4つの方法が報告されている⁵⁾。しかし、これらの測定方法は、試料のサンプリング時間が数時間から24時間であり、また吸引ポンプなどの電力源を必要とするため、任意の場所で多地点同時に長期間の連続サンプリングを行うには適用できない。

本研究室では既に、物質分子の拡散現象を用い、電源などを必要とせず任意の場所に設置でき、多地点同時測定が可能なパッシブサンプリング法を用いる大気中 NO_2 、 SO_2 及び O_3 の分析法を開発し、京都の山間部におけるこれら汚染物質の動態解析と起源解明を行ってきた⁶⁾⁻¹¹⁾。パッシブサンプリング法は、大気環境での VOCs の短期モニタリング¹⁾ や室内環境中の VOCs 測定¹²⁾ に適用されているが、長期間での VOCs 測定には用いられていない。そこで著者らは、パッシブサンプラーを用いた大気中 VOCs（ベンゼン、トルエン及びキシレン）の長期間モニタリング法を開発し、京都市における VOCs の挙動を求め、自動車からの排出が大きい NO_x との関係を求めることでその発生源を検討した¹³⁾。

本研究では、京都市における VOCs についてさらに長期間のモニタリングを行い、4年間（2001～2004年）の大気中 VOCs 濃度の経年変化と、 NO_x との関係を求め、発生源の変化を明らかにすると共に、PRTR 施行前と施行後の VOCs 濃度を比較して PRTR 施行の効果についても解析した。

2. 実 験

2. 1 試薬と装置

VOCs の標準物質として、和光純薬工業製の試薬特級ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレンを用いた。抽出溶媒は和光純薬工業製の作業環境測定用二硫化炭素を使用した。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

パッシブサンプリングには、柴田科学製のパッシブガスチューブを使用した。抽出試料の分析にはFID (Flame Ionization Detector：水素炎イオン化検出器) が装着されている島津製のガスクロマトグラフ GC-14B を使用した。カラムはポリエチレングリコールを被覆した J & W Scientific 製の DB-VRX (0.45mm×75m, 膜厚2.55 μ m) を用いた。

2. 2 大気中 VOCs のサンプリング地点

大気試料のサンプリングは、京都市左京区の岩倉 (地点1)、京都工芸繊維大学構内 (地点2)、一乗寺 (地点3)、北大路川端交差点 (地点4) 及び大文字山 (地点5) の5地点計9ヶ所で行った (Fig. 1)。岩倉は京都市の北部に位置する住宅地で、近隣の交通量は少ない。本学構内では6号館屋上 (地点I)、12号館屋上 (地点II) 及び食堂前 (地点III) の3ヶ所で試料採取した。6号館、12号館共に5階建てで、6号館は非化学系の研究室が12号館は化学系の研究室が入っている。12号館屋上には化学系研究室のドラフトの排気口が設置されている。一乗寺は交通量の多い北山通りと北大路通りの間に位置し、近くには自動車整備工場がある。大文字山は京都市の北東に位置し、標高は466mである。大文字山では麓・中腹・山頂の3地点でサンプリングした。



Fig. 1 京都市における大気中 VOCs のサンプリング地点

1. 岩倉
2. 京都工芸繊維大学
3. 一乗寺
4. 北大路川端交差点
5. 大文字山

2. 3 大気中 VOCs 及び NO₂ の分析

大気中 VOCs の分析は、紫外線や温度の影響を防ぐためアルミ箔で遮光したパッシブサンプラーをサンプリング地点に設置し、7～14日間暴露した。捕集した VOCs を二硫化炭素 1 ml 中に抽出した。抽出は数回振とうしながら約 1 時間行った。抽出試料 1 μl を FID-GC 法で分析した。試料注入部の温度は 200℃、検出器の温度は 250℃とし、カラム温度は 35℃で 5 分間一定とし、5℃/min で 200℃まで昇温して 10 分間一定で測定した。

大気中 VOCs 濃度、C (μg/m³) は次式により求めた。

$$C = 10^6 M / Kt$$

ここで、M は VOCs の捕集量 (μg)、K はサンプリング速度 (ml/min)、t は暴露時間 (min) である。ベンゼン、トルエン、m.p-キシレン及び o-キシレンのサンプリング速度は、既報¹³⁾に記した値を用いた。

大気中 NO₂ の分析は、小川商会製の平野式パッシブサンプラーを用い、ザルツマン法により測定した。

3. 結果と考察

3. 1 京都市における大気中 VOCs の動態

京都市左京区の北大路川端交差点における 2001 年 3 月～2004 年 12 月の大気中ベンゼン、トルエン及びキシレン濃度の季節変化を Fig. 2 に示す。2001 年は 3 月～12 月のみの測定だが、以降 2001 年と表す。この地点はサンプリングした他地点と比較すると交通量の多い地点で、2001 年のベンゼン濃度は 5.0～25.1 μg/m³ と環境基準値 3 μg/m³ を大きく超える値であった。ベンゼン濃度は、2002 年、2003 年及び 2004 年にはそれぞれ 3.0～14.6 μg/m³、1.9～8.4 μg/m³、及び 1.0～5.3 μg/m³ と年々低下する傾向にある。2001 年のトルエン濃度は 22.6～64 μg/m³ と、ベンゼンよりかなり高い値を示した。キシレン濃度は 10.0～31.5 μg/m³ と、ベンゼンと同程度の濃度範囲を示した。ベンゼン濃度と同様に、トルエン及びキシレン濃度も年々低下する傾向が見られた。ベンゼン、トルエン及びキシレン濃度はいずれも夏季に低く、冬季に高いという挙動を示した。

京都工芸繊維大学構内では 6 号館屋上 (地点 I)、12 号館屋上 (地点 II) 及び食堂前 (地点 III) の 3 ケ所でサンプリングを行った。化学系研究室が入っている 12 号館屋上 (地点 II) における 2001 年 3 月～2004 年 12 月の大気中ベンゼン、トルエン及びキシレン濃度の季節変化を Fig. 3 に示す。2001 年のベンゼン濃度は 2.0～12.0 μg/m³ で、ほとんどの場合、環境基準値 3 μg/m³ を超える値であった。しかし、ベンゼン濃度は、2002 年、2003 年及び 2004 年にはそれぞれ 1.4～9.2 μg/m³、1.0～5.9 μg/m³ 及び 0.4～2.5 μg/m³ と年々低下し、2004 年には一度も環境基準値を超えなかった。一方、6 号館屋上 (地点 I) 及び食堂前 (地点 III) における大気中ベンゼン濃度は 12 号館屋上 (地点 II) より低く、2003 年以降は環境基準値を超えていない。12 号館屋上 (地点 II) における 2001 年のトルエン濃度は 6.0～32.9 μg/m³ と、北大路川端交差点よりは低いが、ベンゼン濃度と比較するとかなり高い値を示した。キシレン濃度は 1.5～7.2 μg/m³ と、ベンゼンと同程度か、やや低い値であった。ベンゼン濃度や他地点と同様に、トルエン及びキシレン濃度も年々低下する傾向が見られた。大学構内の大気中

VOCs 濃度は、学外その他地点の値と比較すると、特に2004年4月以降の濃度低下が著しい。これは、2004年4月の国立大学法人化により、労働安全衛生法に適用するため活性炭付きドラフトの整備などを行った効果が現れていると考えられる。

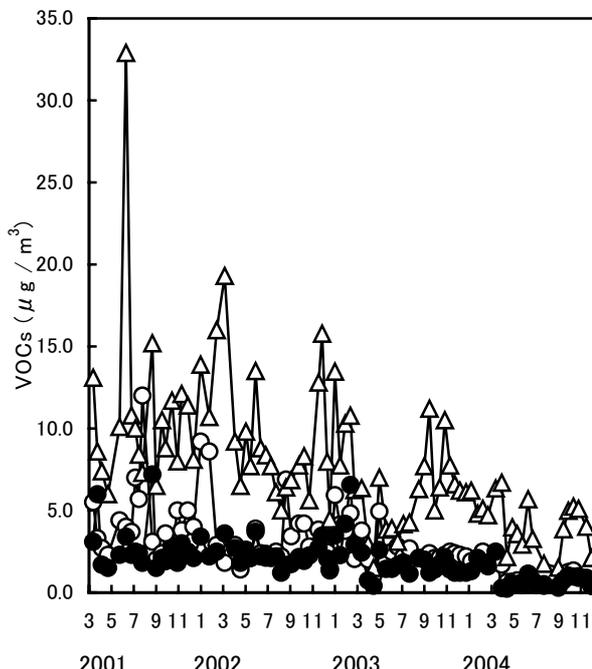
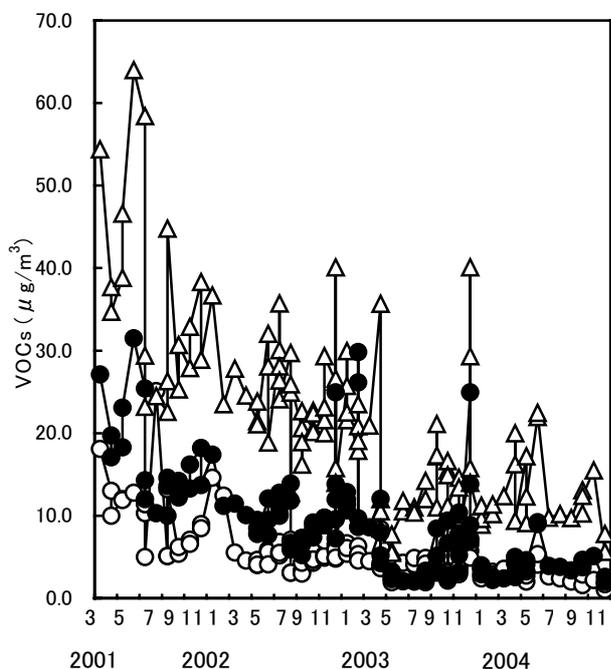


Fig. 2 北大路川端交差点（地点4）における大気中 VOCs 濃度の季節変化
○, ベンゼン；●, キシレン；△, トルエン

Fig. 3 京都工芸繊維大学12号館屋上（地点2のII）における大気中 VOCs 濃度の季節変化
○, ベンゼン；●, キシレン；△, トルエン

3. 2 京都市における大気中 VOCs の年平均濃度の経年変化と NO₂ との関係

2001年3月～2004年12月に京都市内の5カ所で測定した大気中のベンゼン、トルエン及びキシレンの年平均濃度を Table 1 に示す。大文字山は標高の異なる3ヶ所で測定を行っているが、標高による濃度差はほとんど認められないため、Table 1 に示している大文字山の値は、3ヶ所の各期間における測定値の総平均である。2001年におけるベンゼンの年平均濃度は、大文字山以外のすべての地点で環境基準値 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 近く、あるいはそれを超える高い値で、特に交通量の多い北大路川端交差点では $10.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、環境基準値の3倍以上の高い値を示した。2002年における大気中ベンゼンの年平均濃度は、2001年に比べて $1/2 \sim 2/3$ 程度と低下し、北大路川端交差点と本学12号館屋上（地点II）を除く地点で環境基準値を下回った。2004年における大気中ベンゼンの年平均濃度は、2001年に比べて $1/4 \sim 1/2$ 程度とさらに低下し、北大路川端交差点でも $2.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、環境基準値 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の値となった。大気中トルエンの年平均濃度は、すべての地点で VOCs 中最も高い値を示し、他の VOCs に対しトルエンのみが高くなる場合もあった。北大路川端交差点における2001年のトルエンの年平均濃度は $36.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高いが、2002年、2003年及び2004年のトルエン濃度は年々低下し、2004年には2001年の約 $1/3$ の値となった。北大路川端交差点における2001年のキシレンの年平

均濃度は $17.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高いが、2002年、2003年及び2004年のキシレン濃度は年々低下し、2004年には2001年の1/4以下の値となった。一方、一乗寺における大気中トルエン及びキシレンの年平均濃度はこの4年間でほとんど変化しておらず、工場などでの塗料使用の影響が継続していると考えられる。その他の地点でのトルエン濃度は年々減少しているが、その減少傾向は北大路川端交差点よりは小さい。また、岩倉におけるキシレンの年平均濃度は、北大路川端交差点と同様の減少傾向を示したが、他地点のキシレン濃度は、2001～2003年の間は大きく変化せず、2004年に2003年の1/2と大きく低下した。

測定を行ったすべての地点における大気中ベンゼン、トルエン及びキシレンの年平均濃度について2001～2004年の4年間に於ける推移を解析すると、交通量の多い北大路川端交差点と塗料などを使用している工場のある一乗寺を除くと、2001年には高かった大気中VOCs値が、2004年にはベンゼンとキシレン濃度は共に $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、トルエン濃度は $4\sim 5\mu\text{g}/\text{m}^3$ という大文字山及び住宅地である岩倉の値に収束してきている。伏見らは、全国における実測濃度及びNO_xとベンゼンの回帰式から、ベンゼンのバックグラウンド濃度を $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ とみなしている⁴⁾。大文字山での2001～2004年に於けるNO₂の年平均濃度は6.4～8.4ppbで、市外の非常に人為的汚染の少ない京北黒田（京都市内から北に約20km）におけるNO₂濃度1～2ppbと比較すると3～4倍と高いが、大気中VOCs濃度は、伏見らが報告しているバックグラウンド値に近い値と言える。

Table 1 京都市のサンプリング地点における大気中VOCs濃度の年平均値

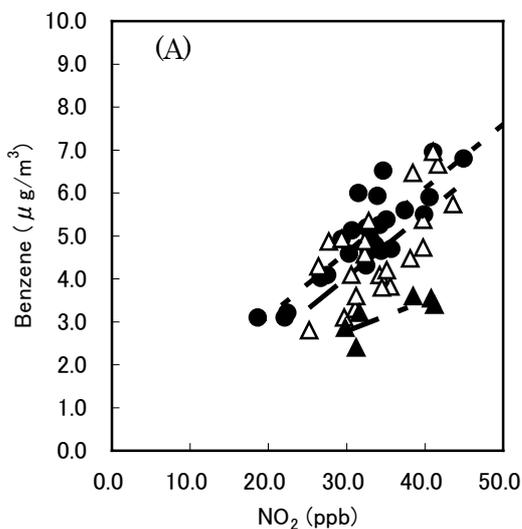
No. Sampling site	Averages of VOCs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)											
	Benzene				Toluene				Xylene			
	2001 ^a	2002	2003	2004	2001 ^a	2002	2003	2004	2001 ^a	2002	2003	2004
1 Iwakura	2.9	1.4	0.9	1.0 ^b	7.6	5.2	4.6	5.1 ^b	2.3	1.5	1.2	1.1 ^b
2 Kyoto Institute of Technology												
I	1.9	1.7	1.4	0.9	8.7	8.5	6.3	6.3	2.3	2.1	2.2	1.2
II	4.3	3.5	2.8	1.3	10.9	9.7	6.6	4.4	2.7	2.4	2.1	1.0
III	3.1	1.7	1.5	0.8	8.7	8.2	6.8	5.5	2.2	2.4	1.9	0.8
3 Ichijoji	3.5	2.0	2.3	1.8 ^b	14.8	15.1	16.2	19.0 ^b	3.4	2.8	3.4	2.9 ^b
4 Kitaoji-kawabata	10.3	5.4	4.4	2.9	36.3	24.3	16.3	12.4	17.1	10.1	8.0	4.0
5 Mt. Daimonji	1.7	2.2	1.3 ^c	—	5.8	5.9	5.4 ^c	—	1.3	1.2	1.2 ^c	—

a. Mar.—Dec. 2001, b. Jan.—June. 2004, c. Jan.—Aug. 2003

北大路川端交差点では、2002年4月～2004年3月の間、VOCsのサンプリング地点でNO₂の測定をVOCsと同じ間隔で行った。2002年4～12月、2003年1～12月及び2004年1～3月の北大路川端交差点におけるNO₂の平均濃度は、それぞれ33.7ppb、33.8ppb及び36.5ppbと大文字山の4～6倍と高く、年々低下傾向にあるVOCs濃度とは異なり、ほとんど一定あるいはやや増加する傾向を示した。

北大路川端交差点における大気中VOCs（ベンゼン、トルエン、キシレン）濃度とNO₂濃度の関係をFig. 4に示す。2002年4月～12月の大気中ベンゼン、トルエン及びキシレン濃度とNO₂濃度は、良い正の相関を示し、自動車排ガスの寄与が大きいと推測できる。大気中ベンゼン濃度とNO₂濃度の関係は、2002年の回帰式の傾き0.149に対し、2004年は0.07と、1/2に減少した。大気中トルエン濃度とNO₂濃度の関係は、回帰式の傾きが年々低下し、2004年は0.263と、2002年の0.578の1/2以下で、相関関係も悪い。大気中キシレン濃度とNO₂濃度の関係は、2002年の回帰式の傾き0.214に対し、2004年は0.083で、1/2以下となり相関関係も悪い。

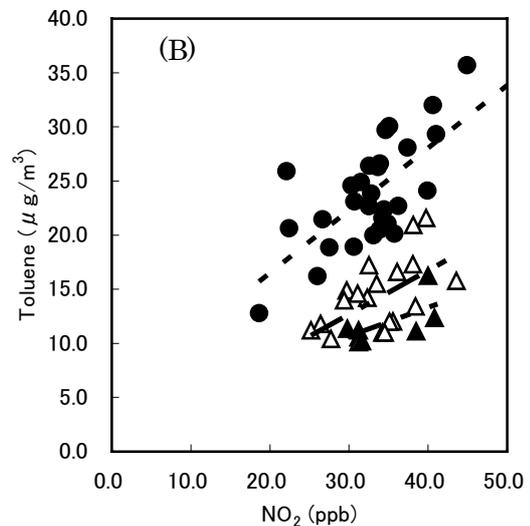
2002年の大気中VOCs値と2003年及び2004年1月～3月の値を比較すると、2003年以降、大気中NO₂濃度がほとんど変化がないのに対し、大気中VOCs濃度が減少したため、2002年の回帰式から大きく下に移行して傾きは減少した。しかし、これらの相関関係は2003年は2002年より低下したが、2004年は良くなる傾向が認められた。特にトルエン及びキシレン濃度とその傾向が著しい。



$$2002 : y = 0.149x + 0.163 (R^2 = 0.745)$$

$$2003 : y = 0.148x - 0.414 (R^2 = 0.466)$$

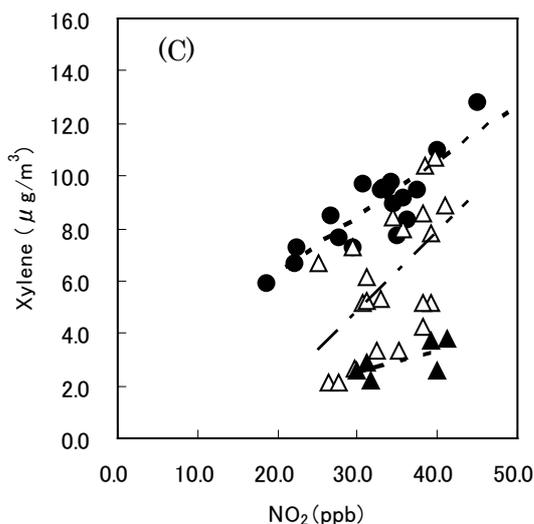
$$2004 : y = 0.07x + 0.675 (R^2 = 0.624)$$



$$2002 : y = 0.578x + 4.93 (R^2 = 0.477)$$

$$2003 : y = 0.405x + 0.514 (R^2 = 0.319)$$

$$2004 : y = 0.263x + 2.77 (R^2 = 0.369)$$



2002 : $y = 0.214x + 2.01 (R^2 = 0.751)$

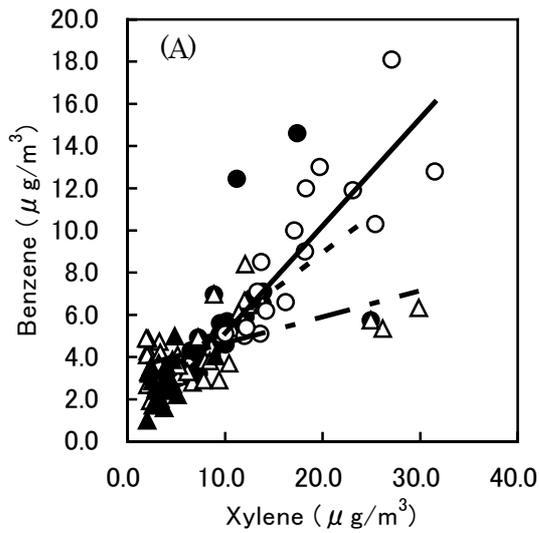
2003 : $y = 0.303x - 4.28 (R^2 = 0.317)$

2004 : $y = 0.083x + 0.02 (R^2 = 0.43)$

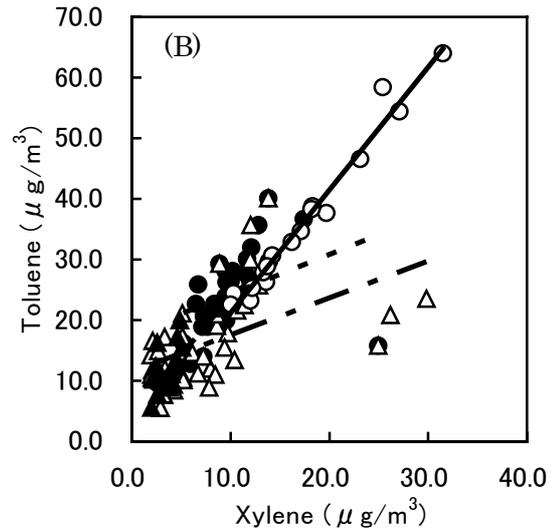
Fig. 4 北大路川端交差点における大気中 VOCs 濃度と NO₂ 濃度の関係
○, 2001 ; ●, 2002 ; △, 2003 ; ▲, 2004

2001年3月～2004年12月の大気中のベンゼン，トルエン及びキシレンの関係を Fig. 5 に示す。各年の回帰式も図に示す。2001年における大気中ベンゼン－キシレン，トルエン－キシレン及びベンゼン－トルエンの回帰式は，良い正の相関関係を示し，回帰式の傾きはベンゼン／キシレン0.51，トルエン／キシレン2.03及びベンゼン／トルエン0.23といずれも自動車排ガス中 VOCs 濃度の構成比の範囲であり¹³⁾，同一排出源すなわち自動車排ガスからの寄与が大きいと推測できた。2002年以降これらの濃度は低下の傾向にあり，2002年及び2003年の回帰式の傾きは2001年と比較すると小さくなったが，2004年の傾きはやや増加し，相関関係も大気中 VOCs 濃度と NO₂ 濃度の関係と同様に良くなる傾向が認められた。

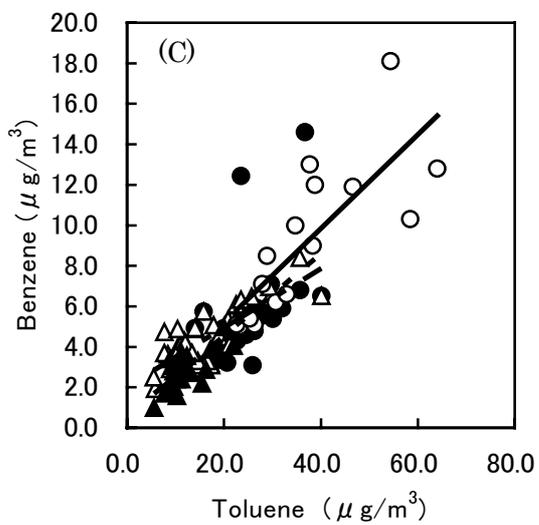
北大路川端交差点では，2001年から2002年にかけて，ベンゼン濃度の削減率が他地点と比べて大きいことから，この地点では自動車からの排出量が多く，ガソリン中ベンゼン含有率の引き下げの効果が顕著に現れていると推測できる。2001年には事業所からの VOCs 排出もかなりの割合を占めていたが，2001年の PRTR 法の施行で事業所からの排出が2001年以後減少し，ベンゼンだけでなくトルエンやキシレンの濃度も特に2002～2003年に減少したと考えられる。大学では2004年からの労働安全衛生法の適用も大気中 VOCs 削減に影響を与えていると推測できる。



2001 : $y = 0.508x + 0.059$ ($R^2 = 0.69$)
 2002 : $y = 0.354x + 1.86$ ($R^2 = 0.309$)
 2003 : $y = 0.124x + 3.42$ ($R^2 = 0.324$)
 2004 : $y = 0.356x + 1.48$ ($R^2 = 0.397$)



2001 : $y = 2.03x + 0.931$ ($R^2 = 0.972$)
 2002 : $y = 0.652x + 17.7$ ($R^2 = 0.149$)
 2003 : $y = 0.610x + 11.4$ ($R^2 = 0.259$)
 2004 : $y = 1.93x + 4.62$ ($R^2 = 0.62$)



2001 : $y = 0.232x + 0.58$ ($R^2 = 0.625$)
 2002 : $y = 0.203x + 0.509$ ($R^2 = 0.289$)
 2003 : $y = 0.145x + 2.04$ ($R^2 = 0.642$)
 2004 : $y = 0.180x + 0.681$ ($R^2 = 0.61$)

Fig. 5 北大路川端交差点における大気中ベンゼン，トルエン及びキシレン濃度の関係
 ○, 2001 ; ●, 2002 ; △, 2003 ; ▲, 2004

4. 結 論

パッシブサンプラーによる大気中揮発性有機化合物 {VOCs (ベンゼン, トルエン, 及びキシレン)} の長期間モニタリング法を用い, 京都市における VOCs 濃度の経年変化 (2001~2004年) を求めた。2001年にほとんどの地点で環境基準値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていたベンゼン濃度が, 2004年には交通量の多い交差点でも環境基準値以下に低下し, トルエンとキシレン濃度も2001年の $1/4 \sim 1/2$ に低下しており, 大気中 VOCs 濃度の明らかな低下傾向が認められた。一方, 大気中 NO_2 濃度は, VOCs 濃度とは異なり, ほとんど一定あるいは増加する傾向を示した。ガソリン中ベンゼン含有率引き下げの効果に加えて, 2001年の化学物質管理法 (PRTR 法) の施行で事業者からの VOCs 排出が減少し, ベンゼンだけでなくトルエンやキシレン濃度も減少したと考えられる。大学では2004年からの労働安全衛生法の適用も大気中 VOCs 削減に影響を与えていると推測できる。

5. 文 献

- 1) J.M. Baldasano, R. Delgado, and J. Calbo, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 405 (1998).
- 2) U.S. EPA, Carcinogenic Effect of Benzene, An Update EPA/600/1-97/001F (1998).
- 3) H. Kajihara, S. Ishizuka, A. Fushimi, and A. Masuda, Proceedings of the 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of chemicals, **62** (1999).
- 4) 伏見暁洋, 梶原秀夫, 吉田喜久雄, 中西準子, 環境科学会誌: **15**, 35 (2002).
- 5) 有害大気汚染物質測定マニュアル, 日本環境衛生センター (1997).
- 6) 山田 悦, 吉田大作, 胡 連春, 山田 武: 分析化学, **45**, 1083 (1996).
- 7) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa, Y. Fuse: *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4141 (1999).
- 8) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa and Y. Fuse, T. Yamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1291 (2000).
- 9) E. Yamada, K. Tomozawa, Y. Nakanishi, Y. Fuse: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1385 (2002).
- 10) 山田 悦: 海洋化学研究, **16**, 62 (2003).
- 11) E. Yamada, Y. Nishimura, Y. Furuya, S.-N. Hung, Y. Fuse: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 497 (2004).
- 12) Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 997 (2001).
- 13) E. Yamada, Y. Hosokawa, Y. Furuya, K. Matsushita, Y. Fuse: *Anal. Sci.*, **20**, 107 (2004).