

# 京都市における 1,3-ブタジエン, ベンゼン及びホルムアルデヒドの大気環境モニタリング結果

山本暁人\*, 三輪真理子\*, 友膳幸典\*, 小林博恭\*, 寺井洋一\*

## Monitoring Results of Hazardous Air Pollutants (HAPs) 1,3-butadiene, Benzene and Formaldehyde in Ambient Air in Kyoto City

Akito YAMAMOTO, Mariko MIWA, Yukinori YUZEN, Hiroyasu KOBAYASHI, Yoichi TERAJ

### Abstract

Levels of hazardous air pollutants in Kyoto City were monitored from April 1998 until March 2007. During the investigative period, 1,3-butadiene, benzene and formaldehyde tended to show high concentrations near to roadsides. From 2000, the concentrations of both 1,3-butadiene and benzene tended to decrease. This reduction is most likely due to the increased use of low-emission cars and the effect of stricter fuel regulations. The concentrations of formaldehyde however did not show a similar decrease. The levels of benzene in the locations where atmospheric levels of benzene were not directly measured, were estimated in the following. These were obtained through stepwise regression analysis using concentrations of the air pollutants Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Nitric Oxide (NO), Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>), Carbon Monoxide (CO) and Non Methane Hydrocarbons (NMHC) obtained from the roadside air monitoring stations. This analysis suggested that concentrations of benzene decreased at all points across the city. As a future study, we would like to estimate more precisely the levels of benzene and other pollutants at both monitoring and non-monitoring locations.

**Key Words:** 有害大気汚染物質 Hazardous Air Pollutants, 揮発性有機化合物 Volatile Organic Compounds, 自動車排出ガス Automobile Exhaust Gas, 変数選択一重回帰分析 Stepwise Regression Analysis

## 1 はじめに

大気汚染防止法第2条第3項「継続的に摂取されている場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気の汚染の原因となるもの」に該当する可能性がある物質中で、有害性の程度や我が国の大気環境の状況等に鑑み、健康リスクがある程度高いと考えられる有害大気汚染物質を「優先取組物質」と位置付け、測定可能な19物質について、国及び地方公共団体では、1997年度からモニタリングを実施している。有害大気汚染物質モニタリングの調査地点は、工場などの固定発生源と自動車などの移動発生源別に把握できるように、一般環境、発生源周辺及び沿道の3種類に区分している。「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染状況の常時監視に関する事務の処理基準」<sup>(1)</sup> (以下、事務処理基準。)の中で、「沿道においては、自動車からの排出が予想されるアセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、ベンゼン、ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド等について監視を実施する」としている。また、「有害大気汚染物質のモニタリングの

あり方に関する検討会」<sup>(2)</sup>では、2000年度におけるモニタリングデータを用いて地域分類間の平均値の差を検定している。VOC (揮発性有機化合物) では3物質(1,3-ブタジエン、ベンゼン、ホルムアルデヒド)が沿道と一般環境に差があるという結果が得られている。そこで本報では、主に移動発生源からの影響が多いと考えられる3物質について、基礎的な解析を行なうとともに、PRTR (化学物質排出・移動量届出) 制度により公表されている3物質の大気中への排出量との比較も行なった。また、自動車からの汚染物質の測定を目的とする自動車排出ガス測定局 (自排局) での測定対象物質 (NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, NMHC) を利用して京都市内4つの自排局でのベンゼン濃度の推計を試みた。

## 2 調査期間、調査地点及び調査方法

### (1) 調査期間と調査地点

調査期間は1998から2006年度までの9年間である。調査地点は年度ごとに異なり、一般環境では壬生局及び市役所局で、発生源周辺では久世工業団地、山ノ内

\* 京都市衛生公害研究所 環境部門

浄水場及び羽東師ポンプ場で、沿道では自排大宮局、自排山科局及び自排西ノ京局のいずれかの地点である。

## (2) 調査方法

「事務処理基準」及び「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>(3)</sup>に準拠して、毎月1回24時間連続して大気を採取したものを試料とし、アルデヒド類は固相捕集－高速液体クロマトグラフ法により、その他ベンゼン等 VOCs は容器採取－ガスクロマトグラフ質量分析法により分析し、1年間の濃度を年平均値として算出した。

## 3 結果と考察

### (1) 1,3-ブタジエン

1,3-ブタジエンは、主に自動車などの排出ガスの寄与が大きく、排出された1,3-ブタジエンは主に大気中で化学反応によって分解され、3～5時間前後で半分の濃度になるとされている。

図1-1に1,3-ブタジエンの調査地点ごとの経年変化を示し、同時期の全国平均値<sup>(4)</sup>も併せて示した。調査地点は年度により変更されており、9年間モニタリングが継続されたのは自排大宮局(沿道)のみである。1,3-ブタジエンは、年平均値として「 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下」の指針値が設定されている。本市においては、いずれの地点においても指針値以下で、減少傾向がみられた。村上ら<sup>(5)</sup>は文献と実測により、ディーゼル車及びガソリン車からの排出ガス中の1,3-ブタジエンの対炭化水素比率(THC比)を示している。これによると、ガソリン車(THC比0.0～0.2%)に比べてディーゼル車(THC比1.5～3.1%)が高く、1,3-ブタジエンはディーゼル車からの寄与が大きいことがうかがえる。木下ら<sup>(6)</sup>は、最新規制適合の使用過程車から排出されるVOCを測定し、VOC成分の総排出原単位が低減していることを示している。また、野田ら<sup>(7)</sup>も、ガソリン車におけるVOCなどの未規制有害物質の一般的な排出傾向として、規制物質に対する排出ガス浄化性能の優れた車では、多くの未規制物質に関しても排出ガスが少ないことを示している。そして、PRTR法における自動車に係る排出量の推計では、自動車の走行量(km/年)に対し、走行量あたりの排出計数(mg/km)を乗じることにより排出量(kg/年)を算出しているが、排出計数の設定に当たっては、排出ガス規制の強化による排出量の変化を考慮している。一方、1998年度から2005年度までの京都府内における燃料別自動車保有台数割合<sup>(8)</sup>は、ディーゼル車が16.1～21.1%で、ガソ

リン車が77.6～82.0%で推移しほぼ横ばいである。また同期間の京都市内における交通量及び大型車混入率の大幅な変化はない<sup>(9)(10)</sup>。以上のことから、1,3-ブタジエンが減少傾向にある一因として、最新の排出ガス規制適合車の普及が考えられる。

地域分類間では、沿道の濃度が高く、一般環境と発生源周辺での濃度に差はあまりみられなかった。そして、一般環境及び発生源周辺では、全国平均値と同程度であった。PRTR集計結果<sup>(11)</sup>によると、2001～2004年における京都府内の1,3-ブタジエンの大気中への総排出量は自動車に係る排出量が86.1～92.3%を占め、大気中への排出量のほとんどが移動発生源であると考えられる。また、星ら<sup>(12)</sup>は、東京都内の沿道から後背地にかけての1,3-ブタジエンなどの炭化水素濃度の減衰調査を行ない、その傾向として、道路沿道で最も高濃度を示し、沿道との距離が離れていくにしたがって濃度は減少し、150m程離れた後はある一定濃度になると推測している。したがって、移動発生源からの寄与が主である1,3-ブタジエンについては、沿道から離れている一般環境と発生源周辺での差があまりなかったと考えられる。PRTR法における排出量と大気中の対象物質濃度の経年変化を比較するため、図2に京都府内(2002～2006年)及び自排大宮局(沿道)及び自排山科局(沿道)を含む行政区ごと(2002～2004年)の3物質の排出量を示した。PRTRデータの排出量では中京区、山科区及び京都府内ともにほぼ横ばいで推移しており、図1-1の1,3-ブタジエンの経年変化とあわなかった。例えば、PRTRの推計データでは、前述したとおり、排出量の推計の際に走行量を使用する。その基礎データの1つとなる道路交通センサスが、毎年更新されないなど、PRTRデータの自動車に係る排出量と本モニタリング結果と比較するには、もう少し長期間の傾向として捉える必要があると考える。

### (2) ベンゼン

ベンゼンは、基礎化学原料として多方面の分野で使われていて、発がん性のある物質である。環境中への排出のほとんどが自動車排出ガスに含まれていて、排出されたベンゼンは主に大気中で化学反応によって分解され、7～13日で半分の濃度になるとされている。

図1-2に示した京都市におけるベンゼンの各調査地点における経年変化をみると、全体的に減少傾向がみられた。地域区分では、沿道が高濃度を示す傾向があった。特に、自排大宮局(沿道)では、2004年までベンゼンの大気環境基準(年平均値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以

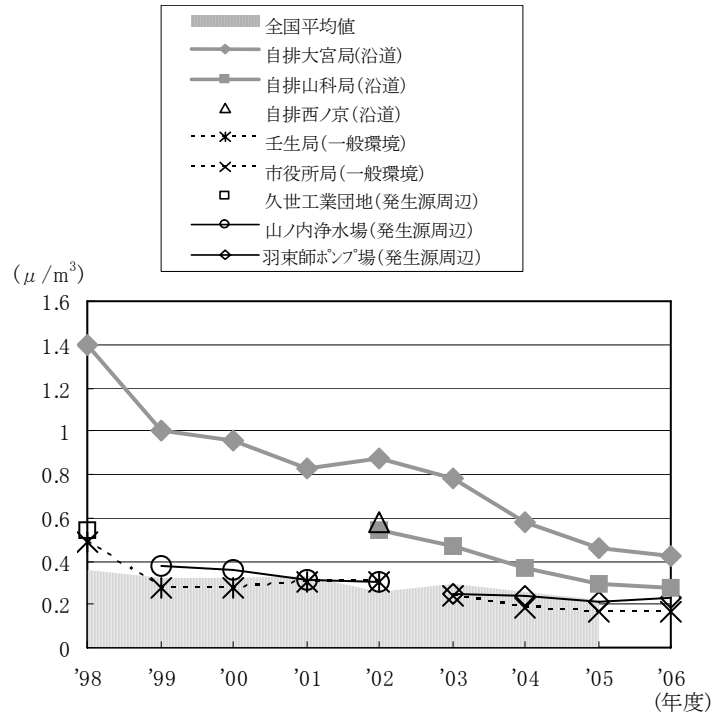


図 1-1 京都市内及び全国の1,3-ブタジエン濃度の経年変化

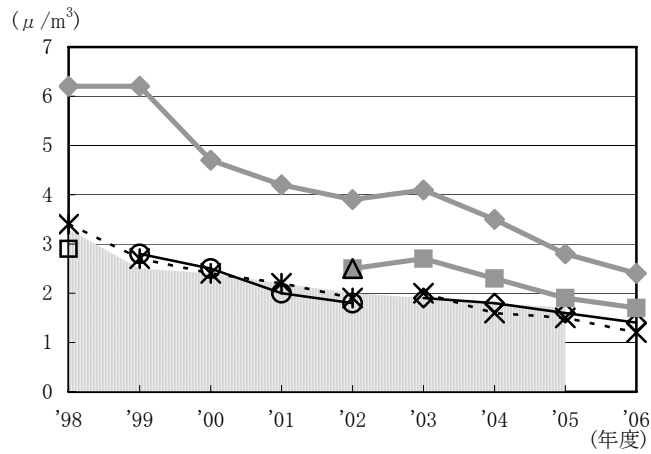


図 1-2 京都市内及び全国のベンゼン濃度の経年変化

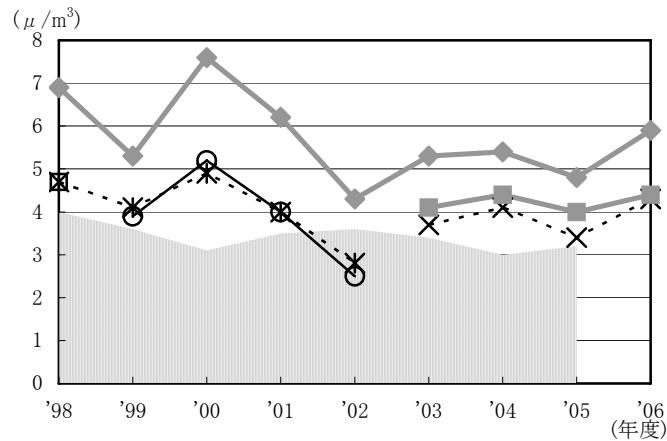


図 1-3 京都市内及び全国ホルムアルデヒド濃度の経年変化

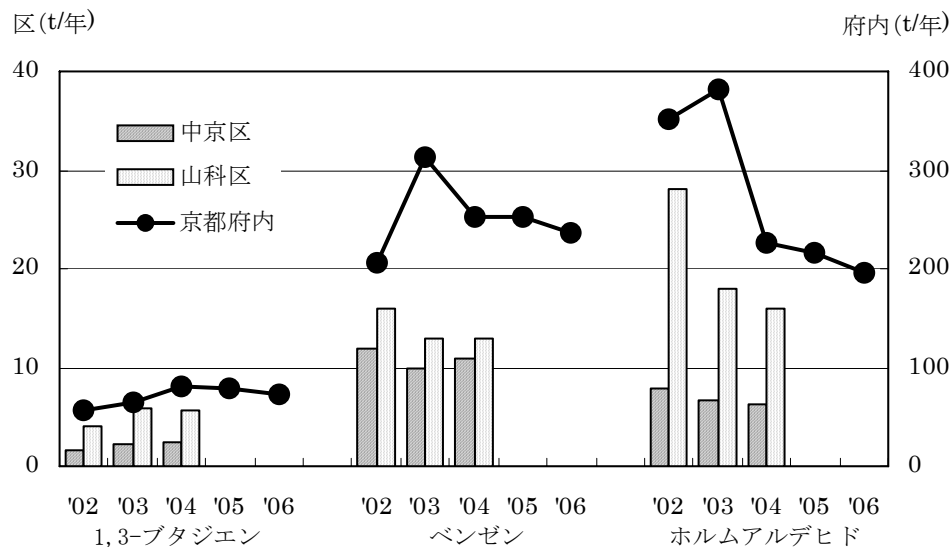


図2 京都府内、中京区及び山科区でのPRTRデータに基づく3物質の移動体からの排出量の経年変化

下)を超過していたが、2000年度から減少傾向を示しており、2005年度以降環境基準を満たしている。一方、一般環境と発生源周辺では、地域間に差はあまりみられず減少傾向を示している。また、両地域とも全国平均値と同様の値で推移している。PRTR集計結果では、ベンゼンの大気中への総排出量は、自動車に係る排出量が85.3~90.8%を占め、1,3-ブタジエンと同様に自動車などの移動発生源の寄与が大きいことが考えられる。自動車の燃料種別の排出割合は、村上ら<sup>(6)</sup>によると、ディーゼル車(THC比1.3~1.7%)に比べてガソリン車(THC比5.4%)が高く、ベンゼンはガソリン車からの寄与が大きいことがうかがえる。ベンゼン濃度の減少傾向の一因としては、1,3-ブタジエンと同様に前述した排出ガス最新規制適合車の普及の他に、大気汚染防止法に基づく告示で、2000年1月以降にガソリン中のベンゼン濃度が従来の5体積%以下から1体積%以下に引き下げられたことによる自動車燃料の改善も寄与していることが考えられる。

図2のPRTRデータと図1-2の大気中ベンゼン濃度の経年変化を比較したが、1,3-ブタジエンと同様に、5年間のPRTRデータとモニタリング結果の経年変化はあわなかった。

### (3) ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは、自動車排出ガスの中に含まれる炭化水素から発生するため、大部分が大気中へ排出される。その排出割合は、村上ら<sup>(6)</sup>によると、ガソリン車(THC比0.1~0.3%)に比べてディーゼル車(THC比7.3~12.6%)が高く、その発生源のほとんどが大型

自動車やディーゼル車などである。大気中では光化学反応により容易に分解され、10時間程度で半分の濃度になるが、一方で、同反応により大気中で生成する過程もある。

図1-3に示した京都市における大気中のホルムアルデヒド濃度の経年変化は、上記2物質と同様に、沿道が一般環境や発生源周辺に比べて高濃度を示している。ホルムアルデヒドは、沿道において年間を通じて一酸化炭素(CO)と有意な相関が認められ、自動車排出ガスの寄与が大きいことを既報<sup>(13)</sup>にて述べた。武田ら<sup>(14)</sup>は、沿道において春夏には自動車排出ガス以外の発生源が存在することを示唆しており、ホルムアルデヒドに対するNOx比の夏期(7~9月)上昇分を光化学反応による2次生成成分と仮定すると、大気中濃度の5割以上が2次生成寄与分と考察している。京都市では、沿道でOxを測定していないが、一般環境では夏期においてホルムアルデヒドとOx平均値並びにOx最高値と有意な相関が得られている<sup>(12)</sup>ことから、沿道においても夏期に光化学反応の影響を受けて増加していると考えられる。したがって、季節によっては自動車排出ガスの影響以外の寄与も含まれるため、年平均値としては上記2物質とは異なる経年変化を示していると考えられる。

図2のPRTRデータの経年変化では、特に山科区において減少傾向を示している。図1-3の大気中ホルムアルデヒド濃度の経年変化と比較したが、上記2物質と同様に、5年間のPRTRデータとモニタリング結果の経年変化とあわなかった。

表1 沿道2地点におけるベンゼンの年平均濃度の実測値及び回帰式より求めた予測値

地点	年度	実測値	予測値			
			1年毎	2年毎		3年
				H15-H16	H16-H17	
自排大宮局	'03	4.1	4.0 (-0.1)	3.9 (-0.2)	—	3.8 (-0.3)
	'04	3.3	3.4 (+0.1)	3.5 (+0.2)	3.3 (0)	3.4 (+0.1)
	'05	2.8	2.9 (+0.1)	—	3.0 (+0.2)	3.1 (+0.3)
自排山科局	'03	2.7	2.7 (0)	2.5 (-0.2)	—	2.3 (-0.4)
	'04	2.3	2.3 (0)	2.5 (+0.2)	2.1 (-0.1)	2.3 (0)
	'05	1.9	1.8 (-0.1)	—	2.0 (+0.2)	2.2 (+0.3)

(4) モニタリング実施していないベンゼン濃度の推計

京都市における大気中のベンゼン濃度はモニタリング地点で環境基準を超過した。さらに広域の大気中濃度を把握する必要があると考える。また、本モニタリング調査地点の自排大宮局及び自排山科局は、大気汚染の常時監視における自動車からの汚染物質の測定を目的で調査している。そこで、自排局の測定対象物質 (NOx, NO, NO<sub>2</sub>, CO, NMHC) 濃度と同地点で測定したベンゼン濃度とを変数選択-重回帰分析をすることにより、モニタリング調査地点である2つの自排局以外の4つの自排局でのベンゼン濃度の推計を試みた。

ア 回帰式の算出

回帰分析を行うにあたり、地点間による影響を小さくするため、沿道で2地点測定を実施している2003~2005年の3年間について、月ごとのベンゼン濃度を独立変数とし、その大気中試料を採取した自排局の測定対象物質濃度を説明変数とし解析した。なお、説明変数である対象物質の濃度は、1試料採取の期間(24時間)における1時間濃度値の平均値を用いた。

回帰式で用いるデータの組み合わせは、1年ごと、2年ごと並びに3年間のデータを用いる方法が考えられる。変数減少法による重回帰分析を行ない、説明変数が目的変数の予測に役立つかどうかは、偏回帰係数をその標準誤差で割った2乗の値であるF値が2以上ならば有効な説明変数と判断した。

解析結果で得られた回帰式は、ほとんどがCOのみを説明変数とするもので、一部NOxも説明変数に組み込まれていた。表1には、それぞれの重回帰式から算出した予測値及び実測値を示した。2年ごと並

びに3年間の全データを用いる方法では、誤差は-0.4~0.3の範囲であった。1年ごとに回帰式を求める方法では、-0.1~0.1の範囲であった。また、ベンゼン及びCOは自動車排出ガスからの寄与が大きいことが考えられるので、自動車排出ガス規制の強化による排出量の変化にも影響すると考えられる。そこで、今回は、1年ごとに回帰式を算出して、ベンゼン濃度の推計を行った。

イ ベンゼン予測濃度の算出

表2には、2003~2006年度までの1年ごとの回帰式を示した。そして、その回帰式を用いてモニタリング対象2地点では、ベンゼンの実測値と予測値を示し、それ以外の4つの自排局(南局, 上京局, 西ノ京局, 桂局)でのベンゼン試料採取の期間(24時間)におけるCOの1時間濃度値の平均値から予測ベンゼン濃度を算出した結果を、また、表3に示した。ただし、2006年度の南局は周辺工事の実施に伴い4~6月の3箇月間のみ測定が行なわれ、そのデータを用いたため、括弧書きとした。推計したベンゼン濃度は、4つの自排局とも減少傾向がみられ、前述した要因が考えられる。また、2003年度に2局と2004年度1局にて、わずかではあるが環境基準値を超過していた可能性が示唆された。

表2 沿道における一酸化炭素によるベンゼンの1年ごとの回帰式

'03	$Y=2.71 \times CO + 0.793$	(R <sup>2</sup> =0.853)
'04	$Y=3.05 \times CO + 0.168$	(R <sup>2</sup> =0.910)
'05	$Y=3.39 \times CO - 0.371$	(R <sup>2</sup> =0.959)
'06	$Y=2.15 \times CO + 0.421$	(R <sup>2</sup> =0.850)

表3 一酸化炭素より推定した予測値及び実測値の大気中ベンゼン濃度の年平均値

年度	大宮局		山科局		南局 予測値	上京局 予測値	西ノ京局 予測値	桂局 予測値
	実測値	予測値	実測値	予測値				
'03	4.1	4.0	2.7	2.7	3.6	2.9	3.2	2.7
'04	3.3	3.4	2.3	2.3	3.4	2.4	2.6	2.2
'05	2.8	2.9	1.9	1.8	2.8	2.0	2.1	1.6
'06	2.4	2.4	1.7	1.8	(2.4)	2.0	1.9	1.7

( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

今後、モニタリング調査地点を増やしてデータ数を増加させ、バックグラウンド地域と考えられるデータを用いるなどしてより推計精度を高めていき、また、自動車排出ガスの寄与が大きい他の物質を中心にモニタリング調査地点以外での広域な大気中の濃度推計を検討していきたい。

## 5 まとめ

1998年度から2006年度まで9年間の有害大気汚染物質モニタリング結果を用いて、調査地域ごとの、主に移動発生源からの影響が大きいと考えられているベンゼンなど3物質の基礎的な解析を行なうとともに、環境基準が設定されているベンゼンのより広域での大気中濃度の推計を試みた。

3物質とも全調査期間を通じて、道路沿道で濃度が高くなる傾向が確認された。1,3-ブタジエン及びベンゼンは、2000年度以降、最新の排出ガス規制適合車の普及や燃料規制による効果と考えられる減少傾向を示しているが、ホルムアルデヒドについては同様の傾向は認められなかった。また、ベンゼンについては、自動車排出ガス測定局の大気汚染濃度( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NMHC}$ )を用いて、変数選択-重回帰分析により、市内の道路沿道における大気中のベンゼン濃度を推計し、いずれの地点においても減少傾向が示唆された。

今後、推計精度を高めていき、また、他の物質についてもモニタリング調査地点以外での大気中の濃度推計を検討することにより京都市内の大気汚染の実態把握に役立てていきたい。

## 6 参考文献

- (1) 環境省:大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の汚染状況の常時監視に関する事務の処理基準, 平成13年5月
- (2) 株式会社エックス都市研究所:有害大気汚染物質大気汚染物質のモニタリングのあり方に関する検討会報告書, 平成15年3月
- (3) 環境庁大気保全局大気規制課(環境省環境管理局大気環境課):有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 平成9年2月及び平成15年2月
- (4) 環境省, 地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について, 平成10-17年度
- (5) 村上雅彦, 横田久司, 他:自動車排出ガス中の炭化水素類の排出実態及びリスク評価試算, 東京都環境科学研究所年報, 97-104(2003)
- (6) 木下輝昭, 横田久司, 他:最新規制適合の使用過程車から排出される揮発性有機化合物(VOC)の実態(年

次報告), 東京都環境科学研究所年報, 25-31(2006)

- (7) 野田明, 坂本高志, 他:自動車から排出される未規制有害物質の実態解明と排出抑制技術に関する研究, 交通安全環境研究所, 受託研究成果集, 5-1-5-25(2001)
- (8) 京都市:京都市の環境(別冊資料編), 48(平成18年度)
- (9) 京都市都市計画局交通政策室:平成17年度全国道路交通情勢調査, <http://www.city.kyoto.jp/html/tokei/trafficpolicy/census/index.html>
- (10) 京都市環境局, 騒音規制法第17条, 第18条に係る自動車騒音及び振動規制法第16条に係る道路交通振動の調査報告書, 平成10-17年度
- (11) 環境省:PRTRインフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risku0.html>
- (12) 星純也, 天野冴子, 佐々木裕子:道路沿道および後背地における炭化水素成分の組成と濃度分布, 東京都環境科学研究所年報, 85-93(2004)
- (13) 山本暁人, 松本正義, 友膳幸典, 他:京都市における大気中アルデヒド類の測定, 京都市衛生公害研究所年報, 69, 137-141(2003)
- (14) 武田麻由子, 阿相敏明:神奈川県の大気環境におけるホルムアルデヒドの濃度分布と二次生成寄与分の推定, 神奈川県環境科学センター研究報告, 29, 110-111(2006)