

愛知県における光化学オキシダント生成の寄与に着目した 揮発性有機化合物の昼夜変動

川上 七恵 吉川 奈保子*

光化学オキシダント (Ox) 生成に寄与する VOC の実態を把握するため、2021 年 8 月に名古屋市北区において、アルカン 24 物質、アルケン 14 物質、芳香族炭化水素 12 物質、その他 33 物質、計 83 物質の VOC について、昼間と夜間の大気中の濃度を測定した。その結果、最大オゾン生成効率 (以下、MIR) の高い芳香族炭化水素やアルケンの濃度は、夜間より昼間の方が低い傾向にあった。また、各 VOC 濃度と MIR から算出した最大オゾン生成能は、2-methyl-2-Butene, Toluene, Propylene の順に大きく、これら 3 物質で、今回対象とした VOC 全体の最大オゾン生成能の 50% を占め、特に、2-methyl-2-Butene の構成比は 27% であった。調査対象地点近傍の大気汚染常時監視測定局の昼間のオゾン濃度レベルは、その前夜の最大オゾン生成能と同程度であったことから、これらの物質の光化学反応が、オゾン生成にかなり寄与しているものと示唆された。

キーワード 光化学オキシダント, 揮発性有機化合物, オゾン生成能, 昼夜変動

1 はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、全国的に環境基準達成率が極めて低く、多くの地域で Ox 注意報が発令されている状態である¹⁾。愛知県でも、ほとんどの大気汚染の常時監視項目が環境基準を達成している中、Ox の環境基準達成率は 0% で²⁾、大気環境における残された課題となっている。

Ox は、大気中の窒素酸化物 (NOx) と揮発性有機化合物 (VOC) が光化学反応を起こすことにより生成する。NOx や VOC の指標となる非メタン炭化水素 (NMHC) の濃度は経年的に減少しており³⁾、2006 年から開始された VOC 排出抑制により 2021 年度の VOC 排出量は 2000 年度に対し 60% 削減されている⁴⁾。しかしながら、Ox 濃度はほぼ横ばいの状況にある²⁾。

VOC は数多くの成分があり、物質ごとに光化学反応性が異なっている。そのため、Ox の削減に向けて効果的な対策を実施するためには、VOC の組成や挙動を把握し、Ox 生成に寄与が大きい成分を削減することが求められる。

しかし、これまで愛知県における VOC 調査では、VOC の有害性や温室効果ガスとしての特徴に着目した物質を対象に測定してきた。また、これまで 24 時間サン

リングを月 1 回の頻度で行っていたため、Ox 生成に重要であると考えられる昼間の VOC 大気中濃度が把握できなかった。

このような状況下で、2019 年度から国立環境研究所と地方環境研究所等との共同研究 (II 型共同研究) の研究テーマの一つとして、Ox 生成の前駆物質として関与する VOC の全国的な調査が行われ、愛知県もこの調査に参加した。今回、Ox 生成に寄与する VOC の実態を把握することを目的として、現在有害大気汚染物質として測定している VOC 成分に、光化学スモッグモニタリング用の VOC 成分等を追加して、VOC 調査を実施したため、その結果について報告する。

2 方 法

2.1 調査概要

調査は、愛知県名古屋市の北部に位置する愛知県環境調査センター (名古屋市北区) で実施した。調査日は、Ox 濃度が上昇しやすい夏季の 2021 年 8 月 2 日 9 時から 6 日 17 時までの期間で、昼夜に分け大気試料を採取した。昼間は 9 時から 17 時まで、夜間は 17 時から翌日の 9 時までとした。

II 型共同研究では、名古屋市環境科学調査センター (名古屋市南区) も 2021 年 8 月 2 日 9 時から 6 日 9 時までの期間、VOC を同時にサンプリングしている。

* 水大気環境課

気象データは、近傍の気象台である名古屋地方気象台（名古屋市千種区）のデータ⁵⁾を使用した。

大気汚染の常時監視項目 O_x, NO_x のデータは、測定地点の約 2 km 北西にある城北つばさ高校大気汚染常時監視測定局の 1 時間値を使用した。

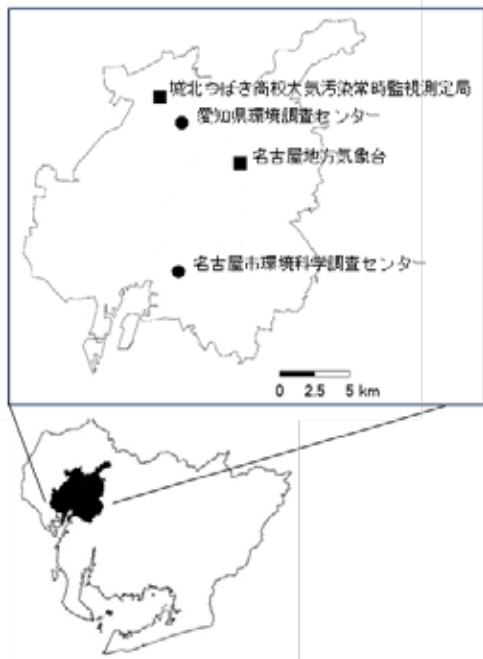


図 1 調査地点

2.2 試料採取方法と分析方法

測定成分は表 1 のとおり、アルカン 24 物質、アルケン 14 物質、芳香族炭化水素 12 物質、その他 33 物質の合計 83 物質である。試料採取及び分析は、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル⁶⁾に準拠して行った。

具体的には、試料の採取には 6L のステンレス製容器（以降キャニスター、RESTEK 製 SilcoCan）を用いた。採取時には、昼間についてはキャニスターサンプラー（HEMMI SLIDE RULE 製 PF6200）を使用し、流量を 8.0mL/min に、夜間についてはパッシブキャニスターサンプラー（HEMMI SLIDE RULE 製 PF5200）を使用し、流量を 4.0mL/min に調節して採取を行った。

キャニスターに採取した試料は、自動圧希釈装置（ジューエルサイエンス製 GD2140）を用いて約 200kPa に加圧希釈し、大気濃縮装置（ジューエルサイエンス製 ACS2100）により濃縮後、GC-MS（島津製作所製 GCMS-QP2010Plus）に導入して同定・定量を行った。GC-MS の測定条件を表 2 に示す。

表 1 測定成分および MIR

物質名	MIR	物質名	MIR	物質名	MIR	物質名	MIR
アルカン		アルケン		芳香族炭化水素		その他	
n-Butane	1.15	Cyclopentene	6.77	Isopropylbenzene	2.52	c-1,2-Dichloroethene	1.7
Isopentane	1.45	cis-2-Hexene	8.47	n-Propylbenzene	2.03	Chloroethene	2.83
n-Pentane	1.31	trans-2-Hexene	8.47	1,3,5-Trimethylbenzene	11.76	1,2-Dichloropropane	0.29
Isobutane	1.23	1,3-Butadiene	12.61	Styrene	1.73	o-Dichlorobenzene	0.18
n-Hexane	1.24	3-methyl-1-Butene	6.99	o-Xylene	7.64	1,1,2-Trichloroethane	0
2-Methylpentane	1.5	cis-2-Pentene	10.38	4-Ethyltoluene	4.44	1,2-Dibromoethane	0.1
3-Methylpentane	1.8	cis-2-Butene	14.24	Benzene	0.72	Chlorobenzene	0.32
Methylcyclohexane	1.7	trans-2-Butene	15.16	1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	1,1-Dichloroethane	0.07
2,3-Dimethylbutane	0.97	trans-2-Pentene	10.56	m-&p-Xylene	7.795	t-1,3-Dichloropropene	5.03
Cyclohexane	1.25	2-Methyl-1,3-butadiene	10.61	Ethylbenzene	3.04	Tetrachloroethene	0.03
n-Nonane	0.78	1-Butene	9.73	Toluene	4	1,1-Dichloroethene	1.79
n-Heptane	1.07	1-Pentene	7.21	その他		Chloroethane	0.29
n-Octane	0.9	Propylene	11.66	1,2-Dichloroethane	0.21	m-Dichlorobenzene	—
Methylcyclopentane	2.19	2-methyl-2-Butene	14.08	Bromomethane	0.02	Acrylonitrile	2.24
3-Methylhexane	1.61			Trichloroethene	0.64	1,1,1-Trichloroethane	0
2,2,4-Trimethylpentane	1.26			Chloroform	0.02	c-1,3-Dichloropropene	3.7
2-Methylheptane	1.07			Freon114	—	1,1,2,2-Tetrachloroethane	—
2,2-Dimethylbutane	1.17			p-Dichlorobenzene	0.18	Benzylchloride	—
2-Methylhexane	1.19			Freon113	—	Hexachloro-1,3-butadiene	—
Cyclopentane	2.39			Tetrachloromethane	—	1,2,4-Trichlorobenzene	—
2,3-Dimethylpentane	1.34			Dichloromethane	0.04	3-chloro-1-Propene	12.22
2,3,4-Trimethylpentane	1.03			Chloromethane	0.04		
3-Methylheptane	1.24			Freon11	—		
2,4-Dimethylpentane	1.55			Freon12	—		

表 2 GC-MS の測定条件

カラム	ジーエルサイエンス製 InertCap AQUATIC-2 長さ 60m, 内径 0.25mm, 膜厚 1.4 μ m
カラム温度	40 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 4 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 80 $^{\circ}$ C (6min) \rightarrow 6 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 120 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (17min)
イオン源温度	200 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	230 $^{\circ}$ C
測定モード	SIM/Scan

標準ガスには、有害大気汚染物質測定用標準ガス (HAPs, 住友精化 (株) 製, 51 成分, 各成分 100ppb) と光化学スモッグモニタリングステーション用標準ガス (PAMs, ジャパンファインプロダクツ (株) 製, 56 成分, 各成分 1ppm) を用いた。

解析において、各 VOC 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) に表 1 に示した最大オゾン生成効率 (Maximum Incremental Reactivity: MIR)⁷⁾ を乗じて、生成しうる最大オゾン生成能 ($\mu\text{g}-\text{O}_3/\text{m}^3$) を計算した。

m-Xylene と p-Xylene は分析において分離できないため、MIR はそれぞれの平均値を用い、定量は合計値として記載する。

3 結果と考察

3.1 気象条件

8月2日9時から8月6日17時までの1時間ごとの風速 (m/s) と風向 (16 方位), 全天日射量 (MJ/m^2) と降水量 (mm) を図 2 に示す。8月3日の3時から11時にかけて降雨があった。期間を通して昼間は南寄りの風だが、夜間は北よりの風も吹く傾向があった。

3.2 大気中 VOC 濃度の昼夜変動

3.2.1 VOC 濃度合計値の昼夜変動

測定した VOC 濃度の合計値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の変動を図 3 に示す。VOC 濃度の合計値では、昼夜の差による傾向は見られなかった。なお定量下限値は昼夜及び物質によって異なるが、0.0084 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から 0.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の間にあった。

名古屋市環境科学調査センター (名古屋市南区) で同時測定していた VOC 濃度は、昼間の方が、合計値が高く

なる傾向があった⁸⁾。名古屋市南区の VOC 濃度の合計値は、調査期間中の昼間、常に 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えており、名古屋市北区の濃度レベルよりも高かった。名古屋市南部は、臨海工業地帯で工場が集積し、昼間は輸送用機器の往来も含め事業活動が活発化することから、こうした影響を強く受けているのではないかと考えられる。

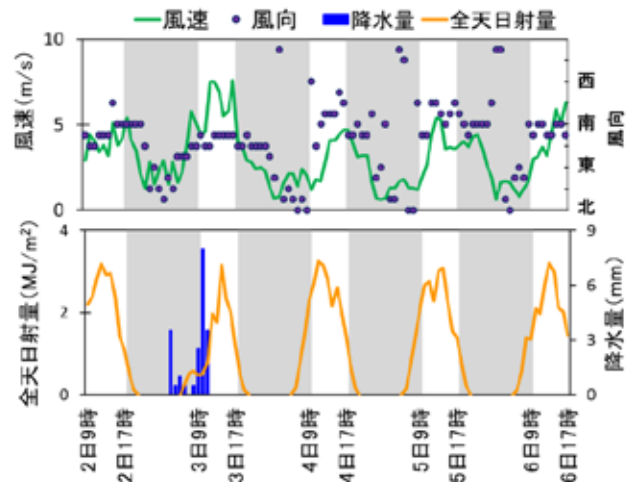


図 2 名古屋地方気象台における風速・風向・全天日射量・降水量の時系列変化

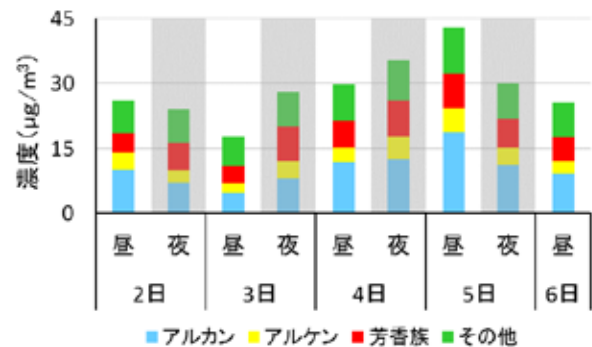


図 3 VOC 濃度の合計値の変動

3.2.2 VOC 濃度の物質群ごとの昼夜変動

物質群ごとの合計濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の変動を図 4 に示す。8月3日昼間の濃度は、どの物質群も他と比べて小さかった。8月3日3時から11時にかけて降雨があったため、VOC が雲内洗浄等で雨水に取り込まれ⁹⁾、VOC が低濃度化した可能性がある。一方で5日の昼間は、他の昼間に比べて高濃度になっており、特にアルカンが高かった。名古屋市南区で同時測定した VOC のアルカンについても、5日昼間の濃度が高かったとの報告があった。⁸⁾

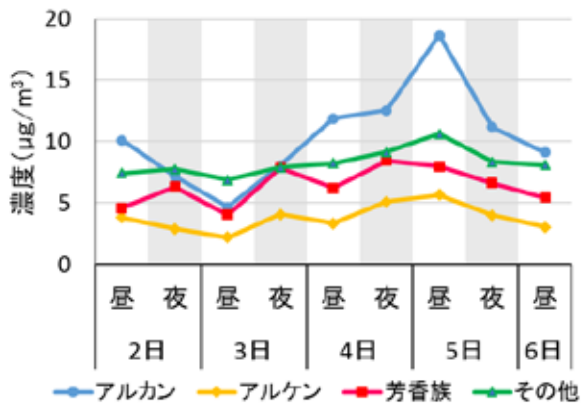


図4 VOCの物質群ごとの合計濃度の変動

アルカンの内、平均濃度の高い物質の変動を図5に示す。これらは、8月3日の昼間が低く、5日昼間が高く同様の動きをしていた。

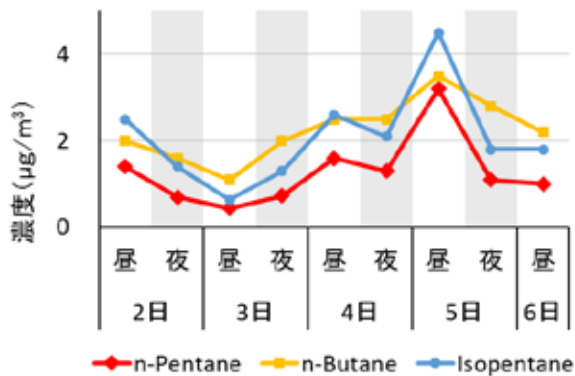


図5 アルカンのうち平均濃度の高い物質の推移

芳香族炭化水素の内、平均濃度の高い物質 (m-Xylene と p-Xylene は、混合物の評価) の変動を図6に示す。Toluene や Ethylbenzene の濃度は5日を除き、夜間の方が昼間より高かった。m-&p-Xylene の濃度はすべて、同日の夜間の方が昼間より高かった。また、MIRが4より大きい芳香族炭化水素の濃度は、同日の昼間より夜間の方が高い傾向があった。(図7)。

芳香族炭化水素は、群馬県¹⁰⁾や京都府¹¹⁾でも夏季の昼間に減少する傾向がみられ、同様の変動をしていた。これは、反応性の高い芳香族炭化水素が、昼間太陽光の照射を受けて光化学反応したためと考えられる。

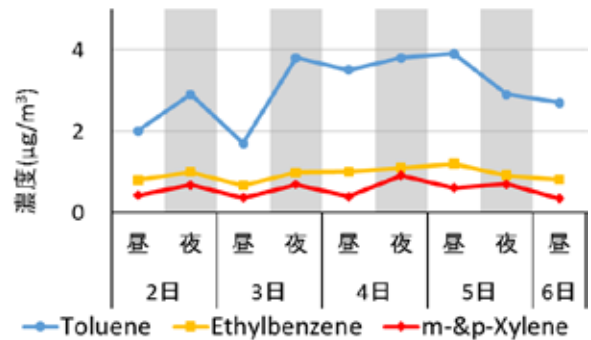


図6 芳香族炭化水素のうち平均濃度の高い物質の推移

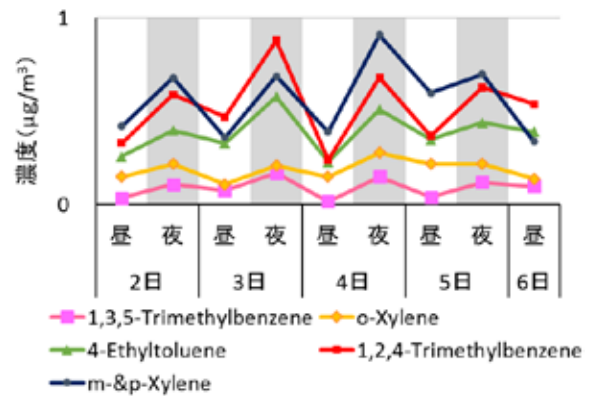


図7 MIRが4より大きい芳香族炭化水素の推移

アルケンの内、平均濃度の高い物質の変動を図8に示す。1-Penteneの濃度は、MIRの大きい他の多くの物質とは逆に、昼間の方が同日の夜間に比べて高かった。また、調査中の全日の昼夜ともに2-methyl-2-Buteneの濃度がアルケンの中では最も高かった。

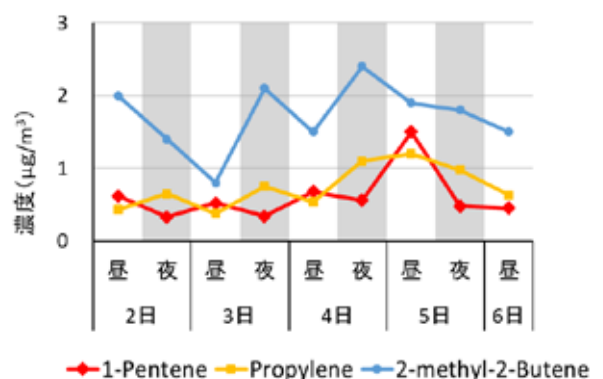


図8 アルケンのうち平均濃度の高い物質の推移

その他の物質について、平均濃度が高いのは、フロン類であり(図9)、変動はほとんどなかった。

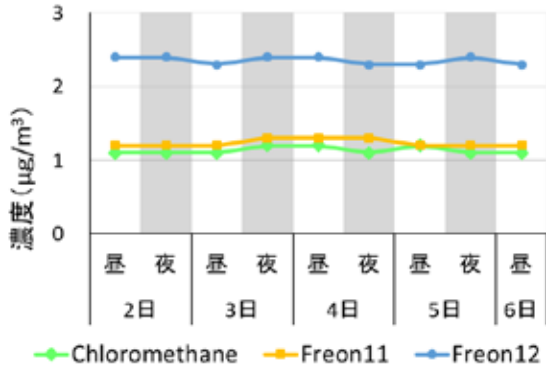


図9 その他の物質のうち平均濃度の高い物質の推移

3.3 最大オゾン生成能

今回測定した物質について、 O_x 生成への寄与を把握するために、最大オゾン生成能 ($\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$: VOC 濃度 \times MIR) を算出した。なお、定量下限以上で、MIR が不明な物質は、反応性が非常に小さいとされているフロン類であり MIR を 0 として計算した。

物質群ごとに積算した最大オゾン生成能の時系列変化並びにこの期間中の城北つばさ高校における O_3 , NO_x の常時監視結果を図 10 に示す。なお、 O_x の大部分がオゾン (O_3) であることから、現在の常時監視の O_x 測定で用いられている紫外線吸収法ではオゾンを測定対象としているため図 10 では O_3 と表記し、単位換算してオゾン生成能と比較した。(単位換算前の O_3 濃度の最高値は、8月4日が 76ppb, 8月5日が 81ppb.)

その結果、昼間のオゾン濃度は、その前夜の最大オゾン生成能、早朝の NO_x 濃度に対応しているように見受けられた。また、調査対象地点近傍にある城北つばさ高校の昼間のオゾン濃度レベルは、今回対象とした VOC 全体の前夜の最大オゾン生成能と同程度であった。オゾン濃度には、気象状況や NO_x 濃度、他地域からの移流など様々な要因が関わっているため、今回測定した VOC のうち、実際の O_x 生成に関わっている割合は、算出できないが、この結果から、今回測定した VOC が、昼間のオゾン濃度にかかり寄与していたものと示唆された。

また、アルケンについて、濃度では、各物質群別の中で最も低い割合だったが、アルケンの MIR が高いため、最大オゾン生成能として積算した場合、物質群の中で最も割合が高かった。

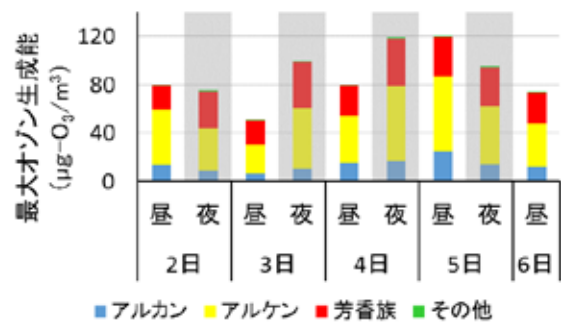


図10 VOC濃度から算出した最大オゾン生成能と O_3 , NO_x 濃度

調査期間中において、最大オゾン生成能が高かった上位 10 物質の平均値及び構成比を表 3 に示す。

オゾン生成への寄与が大きい物質は順に、2-methyl-2-Butene, Toluene, Propylene だった。これら 3 物質で、今回対象とした VOC 全体の最大オゾン生成能の 50% を占めていた。特に 2-methyl-2-Butene の構成比は 27% となっており、これらの物質の光化学反応が、オゾン生成にかかり寄与しているものと示唆された。また、2-methyl-2-Butene は、今回の共同研究で、解析項目には入っていなかったが、今後データを蓄積していくことが望まれる。

表 3 最大オゾン生成能の全平均値上位 10 成分

物質名	最大オゾン生成能($\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$)			構成比 (全平均)
	昼間平均	夜間平均	全平均	
2-methyl-2-Butene	22	27	24	27%
Toluene	11	13	12	14%
Propylene	7.4	10	8.6	9.8%
1,2,4-Trimethylbenzene	3.5	6.2	4.7	5.3%
m-&p-Xylene	3.3	5.8	4.4	5.0%
1-Pentene	5.4	3.1	4.4	5.0%
1-Butene	3.8	2.9	3.4	3.9%
Isopentane	3.5	2.4	3.0	3.4%
Ethylbenzene	2.7	3.0	2.9	3.2%
n-Butane	2.6	2.6	2.6	2.9%
			計	79.5%

4 ま と め

Ox 生成に寄与する VOC の実態を把握することを目的として、2021 年 8 月に名古屋市北区において VOC の調査を実施した。VOC をアルカン、アルケン、芳香族炭化水素、その他の 4 つの物質群に分類し、各物質群の傾向を解析した。

アルカンのうち平均濃度の高い上位 3 物質は、8 月 3 日の昼間が低く、5 日昼間が高くなっており、同様の変化傾向があった。8 月 3 日に低いのは、降雨の影響を受けている可能性がある。

芳香族炭化水素のうち反応性の高い物質 (MIR>4) の濃度は、同日の昼間より夜間の方が高い傾向があった。これは、反応性の高い芳香族炭化水素が、昼間太陽光の照射を受けて光化学反応したためと考えられる。

アルケンについては、調査期間中の全日の昼夜ともに 2-methyl-2-Butene の濃度がアルケンの中で最も高かった。1-Pentene の濃度は、MIR の大きい他の多くの物質とは逆に、昼間の方が同日の夜間に比べて高かった。

各 VOC 濃度から最大オゾン生成能を計算した結果、オゾン生成への寄与が大きい物質は順に、2-methyl-2-Butene, Toluene, Propylene だった。これら 3 物質で、今回対象とした VOC 全体の最大オゾン生成能の 50%を占めていた。特に 2-methyl-2-Butene の構成比は 27%となっており、これらの物質の光化学反応が、オゾン生成にかなり寄与しているものと示唆された。調査対象地点近傍の大気汚染常時監視測定局の昼間のオゾン濃度レベルは、その前夜の最大オゾン生成能と同程度であったことから、これらの物質の光化学反応が、オゾン生成にかなり寄与しているものと示唆され

た。

なお、本報の VOC 測定結果は、限られた調査日及び地点でのデータを解析したものであり、VOC と Ox 生成との関係等を明らかにするためには、Ox の生成に寄与する VOC に着目した調査を継続して実施することが求められる。

5 謝 辞

本研究は、国立環境研究所と地方環境研究所との II 型共同研究「光化学オキシダント及び PM_{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明」の一環として実施した。

文 献

- 1) 環境省 令和 5 年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書, <https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r05/pdf.html> (2024.2.9)
- 2) 愛知県環境局 令和 4 年版環境白書 (2022)
- 3) 環境省 令和 3 年度大気汚染物質 (有害大気汚染物質等を除く) に係る常時監視測定結果, <https://www.env.go.jp/content/000125784.pdf> (2024.2.9)
- 4) 令和 4 年度揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ検討会 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて (令和 5 年 3 月)
- 5) 気象庁 過去の気象データ検索, https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=51&block_no=47636&year=2021&month=8&day=&view= (2024.02.09)
- 6) 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル (2019)
- 7) Carter W.P.L. Updated chemical mechanisms for airshed model applications, revised final report to the California air resources board, <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/barcu/regact/2009/mir2009/mir10.pdf>, 2010 (2024.2.9)
- 8) 上田真久 名古屋市における揮発性有機化合物の昼夜観測, 第 49 回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 88 (2022)
- 9) 井川 学, 中田典秀, 大河内博 降水中の揮発性有機物濃度とその支配要因. 大気環境学会誌, 34 (3), 211-218 (1999)
- 10) 坂本祥一, 熊谷貴美代, 田子 博, 木村真也, 齊

藤由倫 群馬県における光化学オキシダント生成への寄与に着目した揮発性有機化合物 (VOC) 観測調査. 群馬県衛生環境研究所年報, **53**, 19-25 (2021)

- 11) 高倉尚枝, 安田知生, 内野有紀, 柳澤匡寛, 原口健司, 藤原恵子, 下村公隆 京都府における夏期及び春期の揮発性有機化合物 (VOC) 各成分濃度と光化学オキシダント発生への寄与について. 京都府保環研年報, **67**, 12-18 (2022)