

# 光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する研究(1) -東京都における大気中の揮発性有機化合物の濃度変動と発生源寄与-

上野 広行 内田 悠太\* 秋山 薫\*\* 齊藤 伸治 鈴木 智絵\*\*

(\*現・東京都環境局環境改善部 \*\*非常勤研究員)

## 要 旨

平成 22～24 年度にかけて、揮発性有機化合物 (VOC) 成分の実測調査を実施するとともに、チャンパー試験を行い、夏季に光化学オキシダント (Ox) 生成に寄与する VOC 成分の濃度変動の特徴を解析した。その結果、①芳香族化合物は、日中に光化学反応により濃度が減少する、②アルケンは反応により減少するはずであるが、気温が高いと揮発による放出が増加するため濃度変動は小さい、③アルデヒド類は二次生成により日中に濃度が増加する、④植物起源 VOC は最も反応性が高く減少するはずであるが、それ以上に日中に放出され濃度が増加することがわかった。また、CMB 法により VOC の発生源寄与解析を行ったところ、Ox 生成に重要な人為発生源は、ガソリン蒸気、ガソリン車排出ガス、ディーゼル車排出ガス、塗装、印刷であった。寄与の高い主な成分は、ディーゼル車由来のエチレン、ホルムアルデヒド、ガソリン車排出ガスや塗装、印刷由来のトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ガソリン蒸気由来のイソペンタン、2-ブテンであった。植物由来のイソプレンは八王子では最も寄与が高い結果となった。

キーワード：揮発性有機化合物 (VOC)、光化学オキシダント、発生源寄与、CMB 法

## 1 はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、大気中の窒素酸化物 (NOx) と揮発性有機化合物 (VOC) を主体とする一次汚染物質が、太陽光下で光化学反応を起こすことにより生じる二次汚染物質である。

ここで、VOC については様々な成分が使用されており、成分ごとに反応性も異なるため、効率的な Ox 対策のためにはどの VOC 成分の寄与が大きいのかを明らかにする必要がある。

本研究では、VOC 成分の環境濃度の実測及びチャンパー試験を行うことにより、大気中への排出や反応による環境濃度変動の特徴を明らかにした<sup>1-3)</sup>。また、発生源寄与解析を行い、Ox 生成に寄与する VOC 発生源及び成分の推定を行った。

## 2 調査方法

### (1) VOC 環境濃度の実測

測定地点を図 1 に示した。ただし、地点数及び測定期間は調査年度により異なっている (表 1)。



図 1 測定地点

表 1 調査地点及び期間

| 年度  | 地点        | 測定期間               |
|-----|-----------|--------------------|
| H22 | 狛江、清瀬     | 毎月 1 日 (7 月、8 月除く) |
|     | 狛江、清瀬、東松山 | 7 月、8 月のみ 2 日間     |
| H23 | 狛江        | 夏季 3 週間、冬季 1 週間    |
| H24 | 高輪、狛江、八王子 | 夏季 1 週間、冬季 1 週間    |

試料採取は原則として昼夜別に行った。ただし、平成 22 年度の 7 月、8 月については、昼間は 2 時間毎とした。

アルデヒド類以外の成分の測定はキャニスター採取・GC/MS/FID 法<sup>2)</sup>によった。アルデヒド類は DNPH カートリッジ採取・HPLC 法<sup>2)</sup> (平成 24 年度は LC/MS 法) によった。

## (2) 測定対象成分

通常、Ox の前駆物質となる VOC 成分としては、米国 EPA<sup>4)</sup> の光化学モニタリングステーション (Photochemical Assessment Monitoring Stations) で用いられている 58 成分を分析することが多い。当研究所ではさらに含酸素化合物や塩素系化合物も加え、112 成分の分析を行ってきた<sup>1)</sup>。しかし、首都大学東京の共同研究で未把握 VOC 成分の存在が示唆<sup>5)</sup>されていたことから、その探索を行った。探索は、環境大気を GC/MS のスクランモードで測定し、未知成分のピークの質量スペクトルからその成分を同定することにより行った<sup>6,7)</sup>。また、ガソリン蒸発ガスの調査<sup>8,9)</sup>を行い、これまで測定されていなかった成分を把握した。こうした調査に基づき、光化学反応への関与が考えられる物質を測定対象に加えた。

## (3) チャンバー試験<sup>3)</sup>

400L のふっ素樹脂 (FEP) バッグに朝 8 時頃の大気を捕集し、紫外線を照射した。バッグは二つ準備し、ひとつにはトルエンを添加した。添加前のトルエン濃度は 4.4ppb、添加後は 55ppb である。これらのバッグに紫外線を 370 分間照射した。紫外線強度は、NO<sub>2</sub> の光解離反応における反応速度定数で  $0.35\text{min}^{-1}$  であり、関東地方の夏季・日中における紫外線強度と同程度であった<sup>10)</sup>。VOC 成分の分析は照射前、30 分後、370 分後に行った。

## (4) 発生源寄与の推定

発生源寄与の推定は、平成 24 年度の実測結果を用い、ケミカルマスバランス (CMB) 法 (U.S.EPA CMB8.2) により行った。

CMB 解析に用いた発生源プロファイルは、ガソリン蒸気、ガソリン車排出ガス、ディーゼル車排出ガス、都市ガス、液化石油ガス (LPG)、塗装、印刷、接着剤、工業用洗浄剤、ドライクリーニングの 10 種とした。ガソリン蒸気のプロファイルについては、給油ロスに伴って排出される蒸発ガスの夏季と冬季の測定データ<sup>8,9)</sup>から設定した。ガソリン車及びディーゼル車排出ガスにつ

いては、平成 22、23 年度に都内の自動車トンネルで測定した排出ガス組成<sup>11)</sup>、都市ガスについては一般的な規格である 13A の組成 (東京ガスホームページより引用<sup>12)</sup>)、液化石油ガスは佐々木ら<sup>13)</sup>により収集された値に基づき設定した。塗装、印刷、接着剤、ドライクリーニングについては、森川<sup>14)</sup>の報告における用途別・溶剤種類別の VOC 組成を基に、印刷、接着剤については環境省の推計<sup>15)</sup>による排出量、塗装、ドライクリーニングについては東京都の推計<sup>16)</sup>による排出量を用いて加重平均して設定した。

CMB 解析のフィッティングに使用した成分については、Fujita et al.<sup>17)</sup> による午後の大気の“推奨フィッティング成分” 19 成分に、ハロゲン化炭化水素及び含酸素有機化合物 5 成分を加えて計 24 成分とした。なお、追加した 5 成分は、OH ラジカルとの反応速度定数が推奨 19 成分のどれよりも小さいものである。

植物起源 VOC (イソプレンと  $\alpha$ -ピネン) は反応速度が速く本解析には向かないが、ここでは便宜的に環境濃度から CMB 解析によって他の発生源に割り当てられた濃度を減じた値を植物起源の寄与とした。

## 3 結果と考察

### (1) 測定対象成分の追加

環境大気の GC/MS クロマトグラムにおける未知ピークの同定及びガソリン蒸発ガス調査の結果から、これまで環境大気で測定されてこなかった成分のうち、光化学反応性の高いアルケンを中心とする 13 成分、エチルターシャリーブチルエーテル (ETBE) を追加対象とした。この他、アルデヒド類の分析においてピークが確認されたプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドを加えた。

図 2 に、平成 23 年度に測定した 128 成分のうち、新たに追加した 16 成分の割合を、濃度、オゾン生成能 (濃度  $\times$  MIR)、OH ラジカル反応性 (濃度  $\times$  OH ラジカルとの反応速度定数) で示した。ここで、MIR (Maximum Incremental Reactivity, 単位:  $\text{g-O}_3/\mu\text{g-VOC}$ ) とは、VOC のオゾン生成効率の指標のひとつであり、大気中で個々の VOC 成分の排出量を増加させたときの、VOC 増加量に対するオゾンの最大増加量の比で表される<sup>18)</sup>。ここでは、VOC 濃度に MIR を乗じたものをオゾン生成能とする。また、大気中の VOC は最初に OH ラジカルと反応するため、OH ラジカルとの反応性も VOC の光化学

反応性の目安の一つである。図2において、追加成分の割合は濃度でみると2%程度であるが、オゾン生成能では6~7%、OHラジカル反応性では11~12%と反応性を加味すると相当程度の量であった。首都大学東京との共同研究では、未知成分の割合はOHラジカルとの反応性で30%程度であり、このうちの一定程度は把握できたと考える。

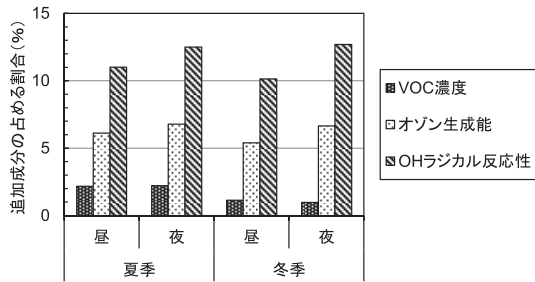


図2 全測定成分に対する追加成分の割合

(2) VOC濃度の季節変化

図3(a)に、平成22年度に毎月1回測定した狛江における昼間のVOC濃度を示した。全体的には光化学反応性の低いアルカンの濃度が高い。7月にアルデヒド類が高い傾向を示すが、8月は平均風速5m/s程度の比較的高い風のため全体的に濃度が低くなった。図3(b)には、光化学反応性を考慮した季節変動を見るために、オゾン生成能(濃度×MIR)を示した。また気象要因による濃度変動を避けるため、組成割合で示した。これを見ると、春から秋にかけては、アルデヒドの割合が高く、芳香族はその逆であった。これは、光化学反応によるアルデヒドの生成、芳香族の消失を示唆する。植物起源VOCについては夏期だけに高く、植物からの放出を示唆していた。また、アルカン、アルケンについては明確な季節変動は見られなかった。このように、光化学反応に寄与するVOC組成は明確な季節変動を示しており、夏季のOx生成を検討するうえでは、年平均値等ではなく夏季のVOC組成を把握する必要があると考えられた。

夏季でも気象条件によりVOC濃度が変わることは上記で述べたとおりである。また、当然Oxが高濃度になる日もあれば低濃度の日もある。そこで、夏季3週間、冬季1週間集中観測を行い、夏季をOx高濃度日と低濃度日に分けて示したのが図4である。測定期間中では、表3に示したように、Ox最高濃度の平均値が夏季Ox低濃度時で48ppb、高濃度時では120ppbと大きく異なる。

っていた。これは日射量の違いの影響が大きいと考えられる。

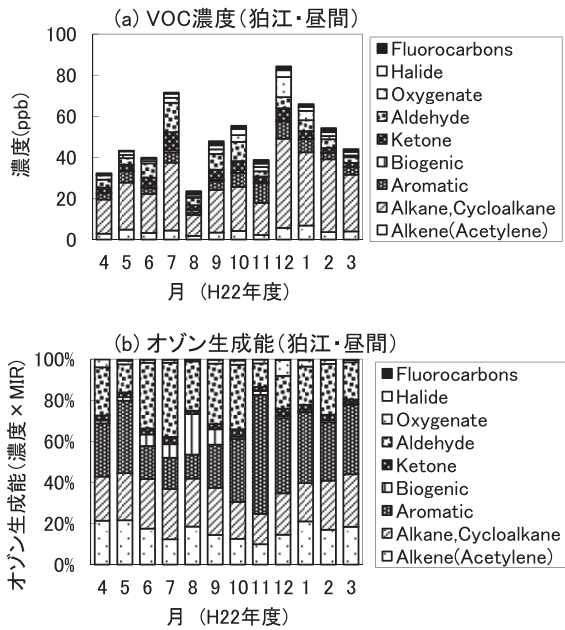


図3 昼間のVOC組成の季節変化(H21年度・狛江)  
(a) VOC濃度 (b) オゾン生成能

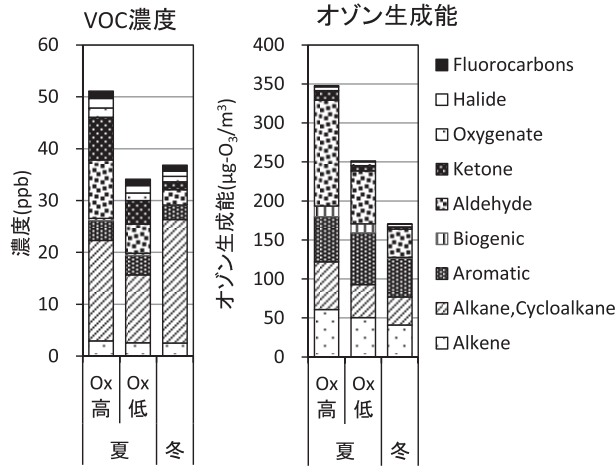


図4 夏季のOx高濃度時、低濃度時及び冬季における昼間のVOC濃度とオゾン生成能(平成23年度・狛江)

表3 平成23年度調査期間中のOx日最高値、日最高気温、日射量の平均(狛江)

| 期間 (H23 年度) |                     | Ox 日最高値(ppb) | 日最高気温(℃) | 日射量(MJ/m <sup>2</sup> ) |
|-------------|---------------------|--------------|----------|-------------------------|
| 夏Ox低        | 7/25-27, 8/1-2, 8/6 | 48           | 31       | 12                      |
| 夏Ox高        | 8/7-8, 8/12         | 120          | 35       | 17                      |
| 冬           | 2/8-12              | 36           | 9        | 12                      |

図4の昼間のVOC濃度を見ると、アルデヒド、ケトンの生成量はOx高濃度日の方が多いことがわかる。オゾン生成能で見ると、特にアルデヒドの寄与が大きい。また、アルカン、アルケン、アルキン、芳香族はOx高濃度時にやや増加し、逆に芳香族はOx高濃度時にはやや低下している。気温の上昇は、これらの成分濃度に対し、気化の促進による濃度上昇と光化学反応の促進による濃度低下の影響を与え、実際の濃度はそのバランスによって決まると考えられる。アルカン、アルケン、アルキン、芳香族はガソリン等の燃料に多く含まれており、気化の促進の影響が相対的に大きいことを示唆する。一方、芳香族については光化学反応による濃度低下要因の影響が大きいと考えることができる。

### (3) 夏季Ox高濃度時のVOC組成の地域差

VOC組成の地点間の差異を検討するため、夏季に風上側から風下側と考えられる3地点（狛江、清瀬、東松山）で平成22年度7月、8月に各2日間測定した。図5にOxが高濃度になった7月の2日間のVOC組成をオゾン生成能で示した。オゾン生成能は風上側が高い傾向が見られたが、組成割合には大きな差異は見られなかった。

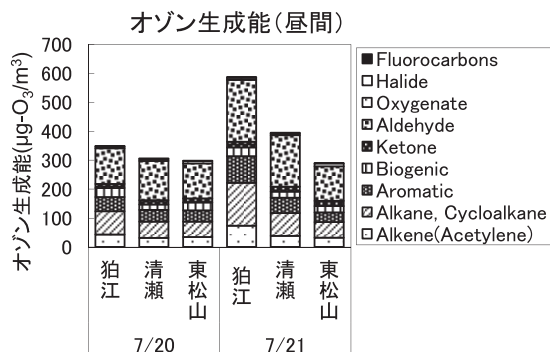


図5 H22年7月21日、22日における狛江、清瀬、東松山の昼間のオゾン生成能

### (4) 夏季のVOC濃度の日内変動

VOC濃度の日内変動は、環境大気の実測とチャンバー試験により検討した。

環境大気を日中2時間ごとに実測し、各成分の日内変動を見たところ、概ね次のようなパターンが確認された。すなわち、ホルムアルデヒドやイソブレンのように日中に濃度が増加するものと、逆に1,2,4-トリメチルベンゼンのように日中に濃度低下が起こるものである(図6)。

チャンバー試験の結果を図7に示した。紫外線照射後に最も早く濃度が低下したのは植物起源VOCで、次の

でアルケン、芳香族の順であった。一方、アルデヒドは濃度が大きく増加した。また、トルエンを加えると反応量が一層増加することが確認された。

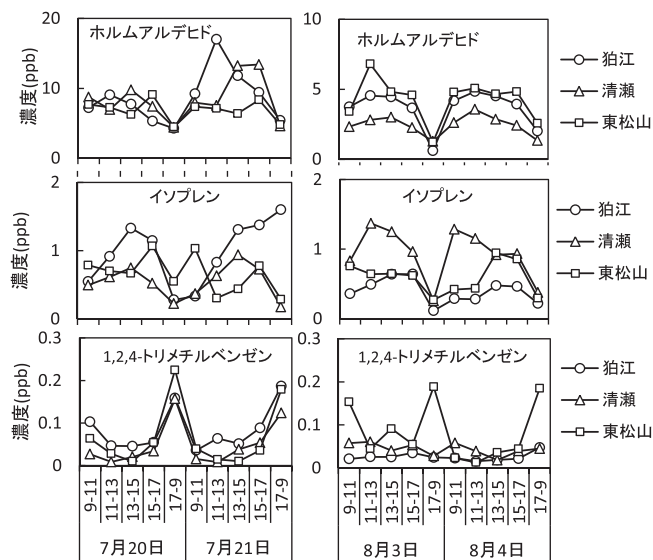


図6 H22年7月21日、22日及び8月3日、4日における狛江、清瀬、東松山の昼間の濃度変動パターン

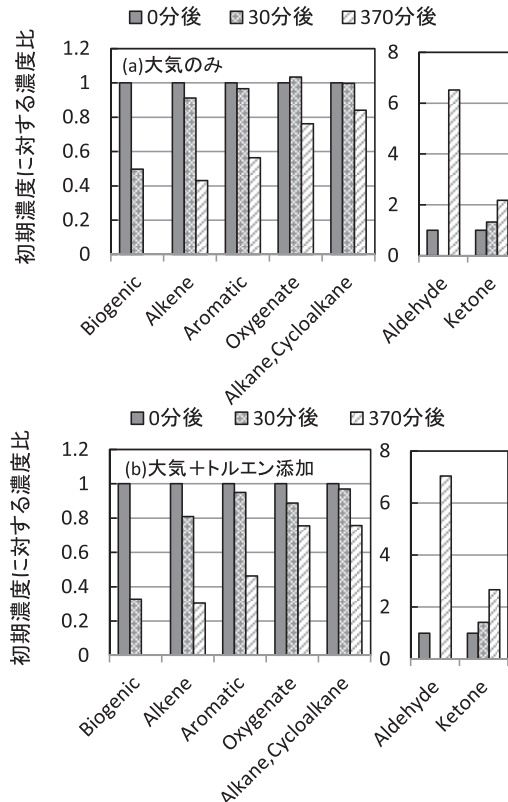


図7 チャンバー試験による紫外線照射後の濃度変化 (a) 大気のみ (b) トルエン添加

※アルデヒドの30分後は欠測

以上の環境実測結果とチャンバー試験の結果から、環境中の VOC 濃度の変化は表 4 のようにまとめることができる。

表 4 夏季の日中に起こる VOC 成分の濃度変化とその要因

| 成分    | 濃度変化 | 濃度変化の要因                   |
|-------|------|---------------------------|
| 芳香族   | 減少   | 反応による消失>放出                |
| アルケン  | 変化小  | 反応による消失≒高温によるガソリン蒸発ガス等の放出 |
| 植物起源  | 増加   | 反応による消失<植物からの放出           |
| アルデヒド | 増加   | 反応による消失<二次生成              |

(5) CMB による発生源寄与推定結果

前述のように狛江、清瀬、東松山での VOC 成分組成はいずれも住宅地であるため大きく異なっていなかった。東京都の場合、VOC 組成は東西方向（都心から多摩部）に異なると考えられるため、発生源寄与解析のためには、平成 24 年度に高輪、狛江、八王子において測定を行った。

夏季調査期間中の高輪における Ox と NMHC 濃度、東京管区気象台（大手町）で観測された風向風速を図 8 に示した。Ox 濃度は期間前半には高かったが、後半には低濃度になった。風向風速を見ると、期間前半は日中は南よりの海風、夜間は北よりの陸風が繰り返される Ox が高濃度になる条件であるが、後半には風向はほぼ南風のみとなり、風速も大きくなったため、Ox、NMHC とも高濃度にならなかったことがわかる。発生源寄与解析には、Ox 高濃度が続いた 7/25~7/28 までの測定結果を平均して用いた。

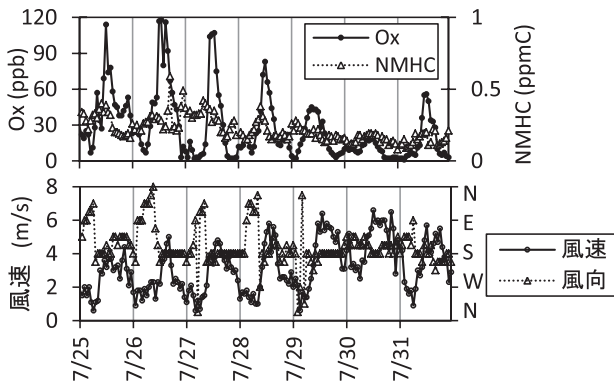


図 8 H24 夏季調査期間中の高輪の Ox と NMHC 濃度及び東京管区気象台の風向風速

図 9 に、CMB 法により求めた VOC 濃度に対する季節別・地点別の発生源寄与濃度を示した。夏季と冬季では発生源寄与が大きく異なっていた。夏季 Ox 高濃度時には、特に高輪でガソリン蒸発ガスの寄与濃度が高かった。これは、気温の高い夏季にガソリンの蒸発が促進されるためと考えられる。一方、冬季にはガソリン車排出ガス、ディーゼル車排出ガスのほか、都市ガスの寄与濃度が高くなっていた。これは、冬季には都市ガスの流通量が増加するのに伴い、大気中への漏出が増えるためと考えられる<sup>13)</sup>。狛江の夜の都市ガスの寄与濃度が著しく大きく、局地的な影響を受けている可能性があるが、詳細は不明である。

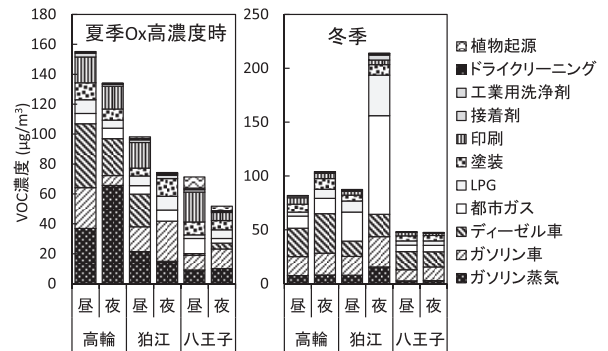


図 9 CMB 法による発生源寄与の推定結果 (VOC 寄与濃度)

図 10 には、発生源寄与解析結果をオゾン生成能（寄与濃度×MIR）で示した。全体的に寄与が高い人為発生源は、ガソリン蒸気、ガソリン車排出ガス、ディーゼル車排出ガス、塗装、印刷であった。地点別にみると、

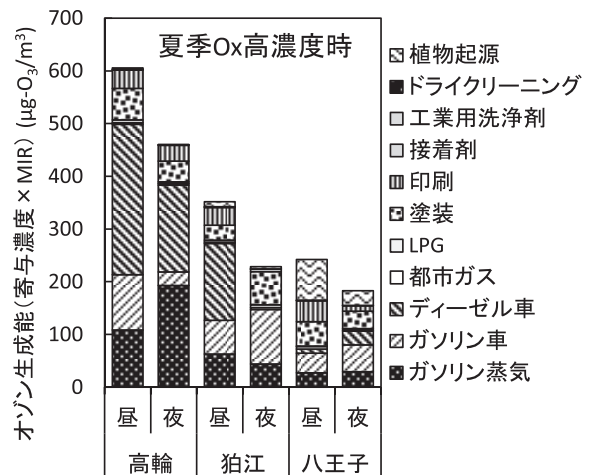


図 10 CMB 法による発生源寄与の推定結果 (オゾン生成能)

高輪ではディーゼル車排出ガス、ガソリン蒸気、ガソリン車排出ガスの寄与が大きいに対し、狛江ではそれらの寄与が相対的に低下し、八王子では植物起源の寄与が高くなっていた。

図 11 にはオゾン生成能の寄与の大きい VOC 上位 10 成分を地点別に示した。地点別に見ると、高輪と狛江では、エチレン、ホルムアルデヒド、トルエンの寄与が大きかった。一方、八王子ではイソプレンの寄与が最も大きく、次いでトルエンであった。各成分の発生源を見ると、エチレン、プロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはディーゼル車からの排出が大きくなって

いた。トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンのような芳香族化合物については、ガソリン車排出ガス、塗装、印刷由来であった。イソペンタン、2-ブテンのような低沸点化合物はガソリン蒸気由来であった。八王子で寄与の大きいイソプレンは、植物由来であった。

以上の結果は、夏季の O<sub>x</sub> 高濃度時の VOC 実測結果と発生源プロファイルから CMB 法により計算された結果であるが、今後、環境データの積み重ね、発生源プロファイルの見直しにより、さらに精度を高めていく必要がある。また、VOC 排出インベントリの面からの整合性の検討をする必要があると考えられる。

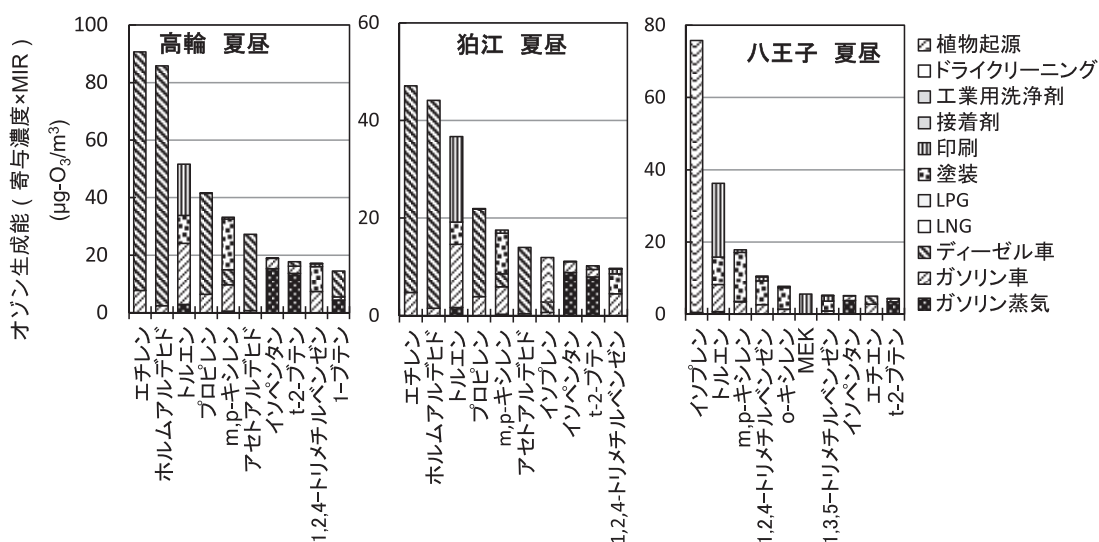


図 11 各地点における O<sub>x</sub> 生成能の寄与の大きい上位 10 成分とその発生源

#### 4 おわりに

都内環境大気中の VOC 成分の実測、チャンバー試験、CMB 法による発生源寄与解析を行い、VOC 成分の環境での濃度変化とその要因、光化学オキシダント生成に寄与する成分と発生源をある程度明らかにした。

今後は、解析の精度向上のためのデータの充実、発生源インベントリとの整合性の検討が必要である。また、光化学オキシダントが広域的な課題であること、工業地帯や山間部では VOC 組成も異なる可能性があることから、関東地方内での広域的な調査を行うなど、自治体間で協同した取り組みを行っていくことが重要と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 内田悠太ら：首都圏における大気中 VOC 成分のオゾン生成への寄与，東京都環境研究所年報，pp.23-32 (2011)
- 2) 内田悠太ら：東京都における における 夏・冬季の揮発性有機化合物濃度変動について，東京都環境研究所年報，pp.43-50 (2012)
- 3) 内田悠太ら：スモッグチャンバー を使用した 都内実大気 に対する紫外線の照射試験について，東京都環境研究所年報，pp.160-162 (2012)
- 4) <http://www.epa.gov/ttnamtl1/pamsmain.html>
- 5) 梶井克純ら：都心における反応性微量成分物質の集中観測と OH 反応性測定による大気質診断，東京都環

- 境科学研究所年報, pp.60-70 (2010)
- 6) 鈴木智絵ら：加熱脱着 GC/MS を用いた VOC 測定の検討, 東京都環境科学研究所年報, pp.165-167 (2010)
- 7) 上野広行ら：加熱脱着 GC/MS を用いた VOC 測定の検討 (その 2), 東京都環境科学研究所年報, pp.143-144 (2011)
- 8) 横田久司ら：給油時のガソリン蒸発ガス成分及びガソリン乗用車からの VOC 排出量推定について, 東京都環境科学研究所年報, pp.33-38 (2011)
- 9) 横田久司ら：ガソリン給油ロスによる VOC の排出について, 大気環境学会誌, 47(5), pp.231-239 (2012)
- 10) 竹川秀人：有機粒子の二次生成モデル, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 35(1), pp.31-36 (2000)
- 11) 内田悠太ら：2010 年におけるトンネルを利用した自動車による揮発性有機化合物、窒素酸化物、微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の排出実態調査：2001 年との比較, 大気環境学会誌, 48(3), pp.145-153 (2013)
- 12) <http://home.tokyo-gas.co.jp/userguide/netsuryou.html>
- 13) 佐々木寛介, 坂本和彦：関西地域における VOC 組成と発生源寄与の季節変動, 大気環境学会誌, 42(4), pp.219-233 (2007)
- 14) 森川多津子：JATOP 技術報告書, JPEC-2011AQ-02-08 (2012)
- 15) 株式会社旭リサーチセンター：平成 23 年度揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ作成等に関する調査業務報告書 (2012)
- 16) 一般財団法人計量計画研究所：窒素酸化物等排出量算定調査 (固定発生源等) 報告書 (2012)
- 17) Fujita et al.: EPA Grant#GR826237-01-0 Final Report (2003)
- 18) W. P. L. Carter : Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications, Revised Final Report to the California Air Resources Board (2010)

#### 謝辞

本研究における実測調査においては、八王子市環境部環境対策課、埼玉県環境科学国際センターの皆様にお世話になりました。深く感謝いたします。

※87 ページに関連データを掲載しました。