

# 都内 2 地点における大気中の揮発性有機化合物の濃度変動とその成分特性

石倉 淳士 上野 広行 星 純也 松永 壮 秋山 薫 齊藤 伸治 増田 龍彦

## 要 旨

VOC 成分ごとの経時的な濃度変化の特徴やそのオゾン生成能、移流の影響、VOC 成分の変質等の把握を目的として、町田市能ヶ谷（風上側）と東大和市奈良橋（風下側）の一般局において、2013 年 7 月 31 日、8 月 7 日、8 日の 3 日間、3 時間毎に大気を採取し、VOC 139 成分の測定を行った。その結果、ホルムアルデヒドが突出してオゾン生成能（濃度×MIR）が高く、続いてアセトアルデヒド、トルエン、エチレン等が高かった。アルデヒド類の濃度は気温等の気象条件に左右され、トルエン、エチレンは自動車からの影響が示唆された。また、イソペンタン等は南風による風上側から風下側への移流と考えられる濃度変動を確認することができた。加えて、NMHC 計や VOC 連続測定機で測定可能な成分と本調査の測定成分の結果との比較検討を行い、VOC 139 成分の濃度和（炭素換算）は NMHC 計のおおむね 7 割程度であることを確認した。また、VOC 連続測定機との比較では、VOC 連続測定機の測定対象成分と本調査の測定対象成分との間に良い相関関係が得られたが、オゾン生成能が高いアルデヒド類によってオゾン生成能の総和が大きくなると、相関が低くなる傾向にあった。

キーワード：揮発性有機化合物 (VOC)、光化学オキシダント、オゾン生成能

## 1 はじめに

2011、2012 年度における東京都内での光化学スモッグ注意報発令日数は、それぞれ 9 日、4 日と減少傾向にあったが、2013 年度は光化学オキシダント（以下「Ox」という。）が高濃度となる日が多く、注意報発令日数は 17 日<sup>1)</sup>と急増した。Ox は大気中の窒素酸化物（以下「NOx」という。）と揮発性有機化合物（以下「VOC」という。）を原因物質として光化学反応により生成する。Ox 生成量は、NOx と VOC の濃度比によって影響を受けることが知られており、現在の都内の状況は、VOC を低減すると Ox 生成量も低減するが、NOx の低減は Ox 増加につながる VOC-Limited 領域にあると考えられている<sup>2)</sup>。2009 年からのポスト新長期規制の導入による NOx の低減が今後も予想されることから、VOC 対策の更なる推進が不可欠な状況にある。VOC の効果的な低減を検討するためには、Ox 生成へ大きく寄与する成分の把握やその発生源の特定、また首都圏においては夏季の南風による移流の影響と VOC 成分の変質の把握が重要である。

本調査では、VOC 成分ごとの経時的な濃度変化の特徴やそのオゾン生成能、風上側から風下側への移流の影響

と移流に伴う VOC 成分の変化の把握を目的として調査を行った。また、調査を行った都内 2 地点の測定局には VOC 連続測定機が設置されており<sup>3)</sup>、本調査の測定対象成分と VOC 連続測定機で測定可能な成分との比較も行ったので報告する。

## 2 調査地点及び調査方法

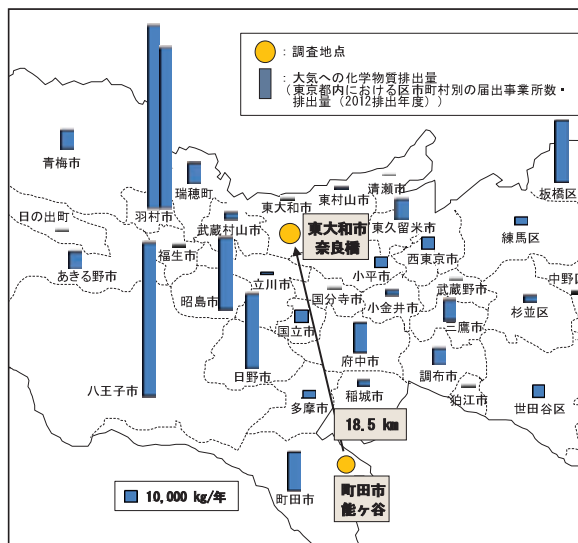


図 1 調査地点と区市町村別の化学物質排出量 (2012 年度)

調査は、東京都内の区市町村別 PRTR データ（2012 排出年度）<sup>4)</sup> から、2 地点間で固定排出源の影響が小さいと考えられる町田市能ヶ谷（町田市能ヶ谷 7-24-1、以下「町田」という。）及び東大和市奈良橋（東大和市奈良橋 4-573、以下「東大和」という。）の一般環境大気測定局（図 1）において、2013 年 7 月 31 日、8 月 7 日、8 日の 3 日間行った。両地点は 18.5km 離れている。

測定対象とした VOC 成分は、低沸点炭化水素や含酸素化合物、アルデヒド類を含む 139 成分である。アルデヒド類を除く VOC 成分は減圧した 6 L キャンスターに流速一定で 3 時間毎（0-3 時を除く。）に採取した後、GC/MS/FID 法<sup>5)</sup>にて測定した。また、アルデヒド類 13 成分は BPE-DNPH カートリッジに 1 L/min で 3 時間毎に採取した後、アセトニトリル/DMSO (3:1) で抽出し、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについては LC/DAD、それ以外は LC/MS にて測定した。

なお、東大和の測定結果はアルデヒド類を除いて 7 月 31 日 3-6 時は欠測、また 8 月 7、8 日の各 18-21 時、21-24 時は 18-24 時の 6 時間平均となった。

### 3 結果と考察

#### (1) 調査期間中の気象状況、Ox 濃度、NOx 濃度

図 2 に調査期間中の町田及び東大和の Ox 濃度、気温、日射量を示す。調査期間中、8 月 8 日の Ox 濃度は光化学スモッグ注意報発令濃度（120 ppb）を超過する濃度となり、町田で最高 121 ppb（14 時）、東大和で最高 131 ppb（15 時）まで上昇した。7 月 31 日は町田及び東大和で 114 ppb（16 時）及び 119 ppb（17 時）、8 月 7 日は 117 ppb（18 時）及び 106 ppb（19 時）まで上昇した。天候については、7 月 31 日は曇りで日射量は少なく、

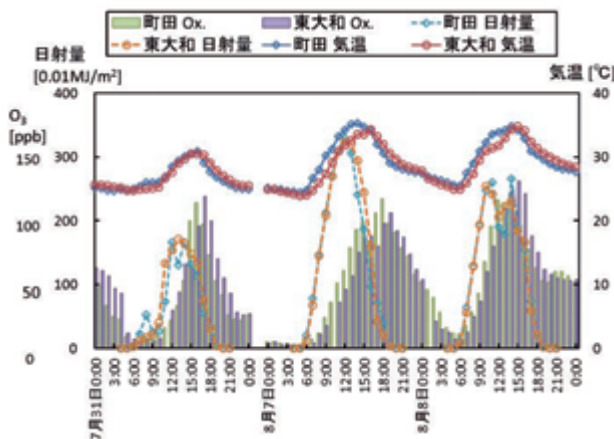


図 2 調査期間中の Ox 濃度、気温、日射量

最高気温は町田で 30.9℃（16 時）、東大和で 30.5℃（16 時）であった。8 月 6 日（調査 2 日目前日）は夕方に東大和付近で局所的な豪雨（都建設局東大和雨量観測所で 16-17 時に 35 mm）があった。7 日の最高気温は町田で 35.3℃（14 時）、東大和で 34.3℃（16 時）、8 日は町田で 34.8℃（14 時）、東大和で 34.8℃（15 時）であった。

次に、調査時の気象庁府中地域気象観測所の風速と風向を図 3 に示す。いずれの日も午前中は風が弱く、正午前後から 17 時頃にかけて南からの風が強まった。平均風速はいずれの日も 1.7m/s 程度であった。

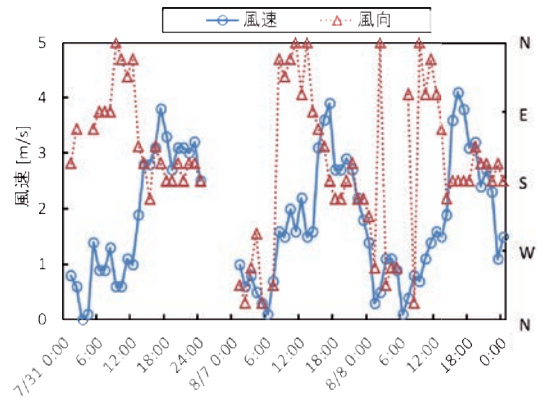


図 3 調査期間中の風速、風向（府中地域気象観測所）

また、NOx 計の設置してある東大和において NOx 濃度を確認した（図 4）。一酸化窒素（NO）濃度は早朝に一時的に上昇する傾向にあるが、好天の日中はほぼ 0 ppb であった。二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）は早朝と夕方に上昇する傾向にあった。

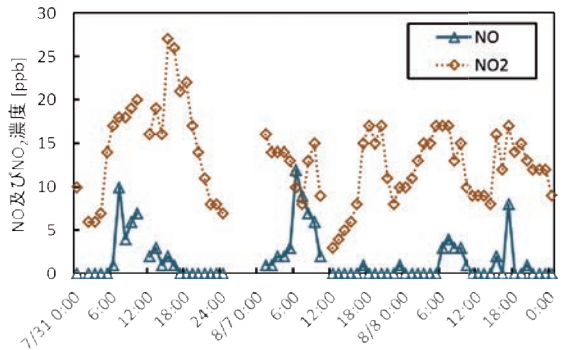


図 4 調査期間中の NOx 濃度（東大和）

(2) 両地点における 3 時間毎の化学種別オゾン生成能  
町田、東大和における VOC 濃度測定結果を示す。ここでは VOC の各成分がオゾンを生成する潜在能力（オゾン生成能）に換算して整理した。オゾン生成能とは濃度に MIR（Maximum Incremental Reactivity, g-O<sub>3</sub>/μg-VOC；VOC のオゾン生成効率の指標のひとつ）を乗じた値である<sup>6)</sup>。

オゾン生成能の調査期間中の各時間帯の平均値を図5に示す。オゾン生成能全体で見ると、午前中は風上側の町田、夕方以降は風下側の東大和の方が高い傾向にあり、町田では12-15時、東大和では15-18時が最も高くなった。これらは、町田ではアルデヒド類、東大和ではアルデヒド類に加えて芳香族やアルケン類の濃度増加に起

因する。また、町田、東大和ともに明け方の時間帯に芳香族が、昼間以降はアルデヒド類が最も高くなり、アルデヒド類は4-5割程度を占めた。アルカン類は変動が小さく、またアセトン是最も濃度が高い成分の一つであるがMIRは0.95と低いことから、アセトンを含むケトン類全体の寄与割合は4%程度であった。

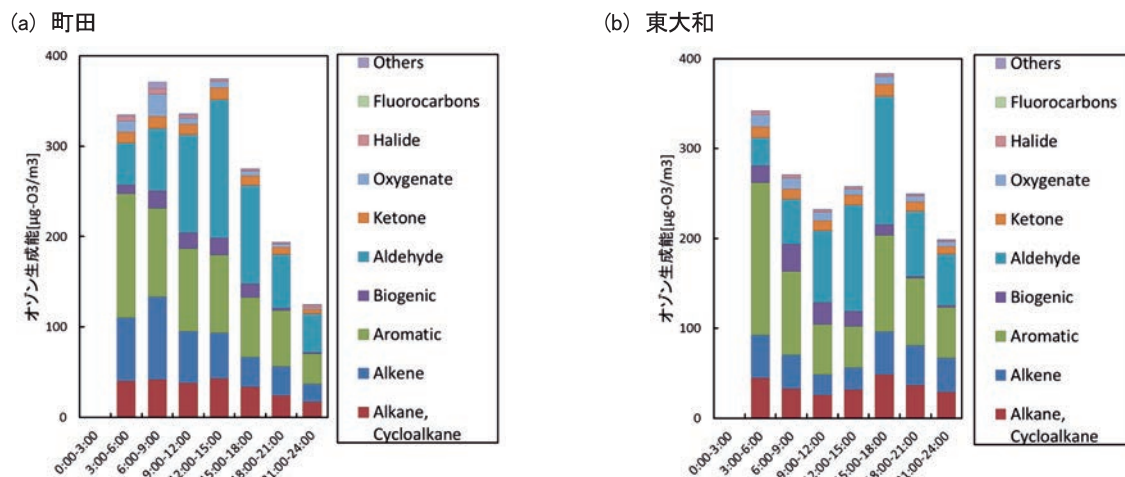


図5 オゾン生成能の各時間帯の平均推移 (a)町田、(b)東大和

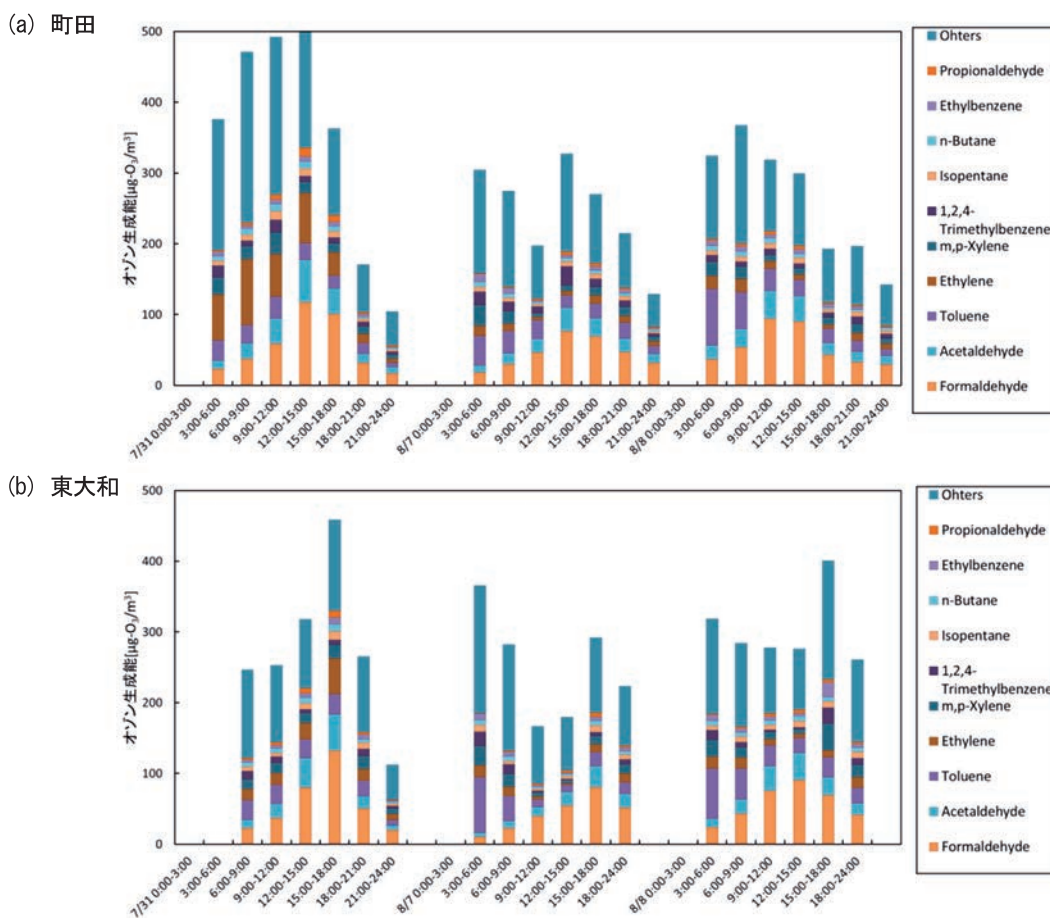


図6 オゾン生成能上位10成分の推移 (a)町田、(b)東大和

東大和の8/7及び8/8の夜間は18-24時の6時間サンプリング、空欄は欠測。

また、VOC成分の変化を見るため、町田と東大和の成分組成を比較したが、変化に規則性がなく、2地点間の移流に伴う変質まで捉えることは困難であった。

(3) 両地点におけるオゾン生成能の上位10成分

測定したVOC成分の中でオゾン生成能で上位を占める10成分について時間別、地点別にそのオゾン生成能を図6に示す。上位10成分で今回測定した全VOCオゾン生成能中の6割を占めていた(上位20成分では8割)。

オゾン生成能ではホルムアルデヒドが突出し、昼間帯では全体の3割を占めた。その他、アセトアルデヒドやトルエン、エチレン、m,p-キシレンが続いた。なお、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、エチレン、イソペンタン、n-ブタンは2011年に狛江市で行った調査でも上位に挙がっている成分である<sup>5)</sup>。7月31日の町田では、特にエチレンが高く、今回の調査では特異的な変化を示した。

(4) VOCの各成分の濃度変動と特徴

ア ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは濃度に加え、MIRが9.46(今回測定した成分中17位)と高く、オゾン生成能の上位を占める(図6)。一日の濃度変動は、Ox濃度の上昇とともに日中に濃度が増加する明確な日内変動を示した(図7)なお、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等もホルムアルデヒドと非常に似た濃度推移を示した。

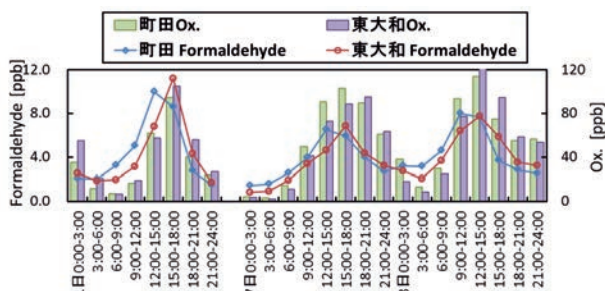


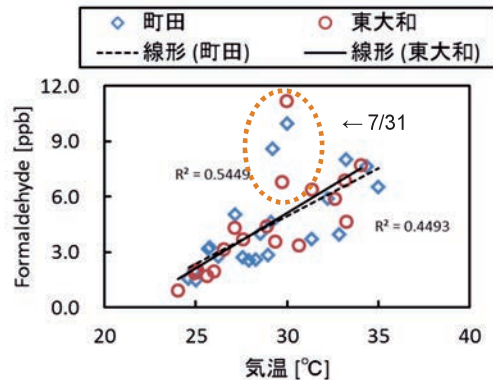
図7 ホルムアルデヒドの濃度推移

東大和では町田に遅れて濃度変動することから、移流の影響も考えられるが、午前中は無風状態や南風でないことが多い(図3)ことを考慮すると、移流の影響とは考え難い。一方で、両地点のホルムアルデヒドの濃度は気温との相関がみられた(図8(a))。点線で囲んだ部分が、回帰直線から大きく外れているが、これは7月31日に由来するプロットであり、31日の測定結果だけ

を抽出すると、図8(b)のように気温と強い相関があった。31日の回帰直線の傾きは8月7、8日と大きく異なっているが、これは31日が他の2日間と気象等の条件が異なっていたためと考えられる。

また、7月31日のホルムアルデヒドの濃度が他の2日間と比べて高いことが、日射の少ない天候でのOx濃度上昇に関与したと示唆される。

(a) 調査日全日



(b) 7月31日のみ

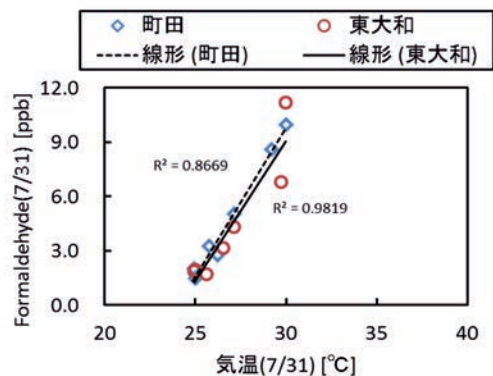


図8 ホルムアルデヒドと気温の相関

(a)調査日全日、(b)7/31のみの相関

ホルムアルデヒドはディーゼル車排出ガスのなかで排出係数の大きい成分である<sup>7)</sup>が、同じくディーゼル車から排出され、MIRが0.68と低いn-デカンと比較すると、濃度変動に関係性はみられなかった(図9)。

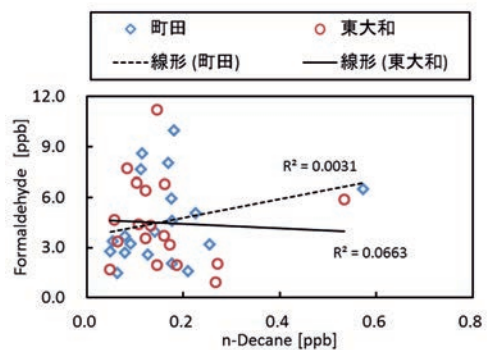


図9 ホルムアルデヒドとn-デカンの相関

こうしたことから、ホルムアルデヒドは直接排気の影響よりも、気象条件等の影響を受けて二次生成していたことが示唆され、光化学反応によるアルデヒド類の生成の影響を強く受けるというこれまでの見解<sup>8), 9)</sup>と一致することを確認した。

### イ エチレン

アルケン類のエチレンは濃度に加え、MIR が 9.00 (今回測定した成分中 19 位) と高く、また VOC 連続測定機で測定できない成分であることから、その把握が重要である。図 10 にエチレンの濃度推移を示す。7 月 31 日は、町田の 3-18 時及び東大和の 15-18 時にエチレン濃度が高くなった。

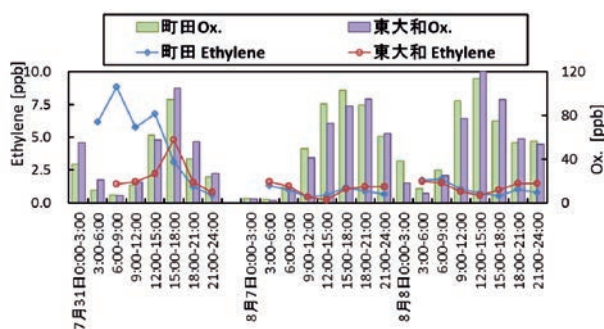


図 10 エチレンの濃度推移

次に、NOx 計が設置されている東大和におけるエチレン濃度と NOx 濃度との関係を確認した (図 11)。両者には相関があり、調査地点間で固定排出源の影響の少ないことから、ともにディーゼル車の関与が考えられる。今後は、ディーゼル車からのエチレン排出実態について詳しく検討する必要がある。

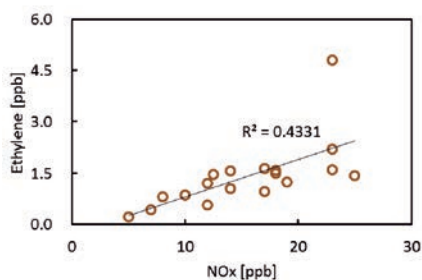


図 11 エチレンと NOx の相関(東大和)

### ウ イソペンタン

アルカン類のイソペンタンや n-ブタン、イソブタン等の MIR はそれぞれ 1.45、1.15、1.23 (今回測定した成分中で 73 位、83 位、80 位) と低めだが、濃度が比較的高くオゾン生成能でも VOC 全体の上位を占める。こ

では、イソペンタンの濃度推移を図 12 に示す。7 月 31 日昼間の濃度上昇や 8 月 7、8 日の夕方から夜間にかけて東大和で濃度上昇が確認できた。これは、発生源から排出された VOC が、正午前後から強まる南風によりあまり消費されることなく移流し、その後は夜間帯に南風が弱まることで東大和を含む風上側で滞留していたことが示唆される。なお、このような濃度変動はエチレン(図 10) や他のアルカン、アルケン類でも確認できた。

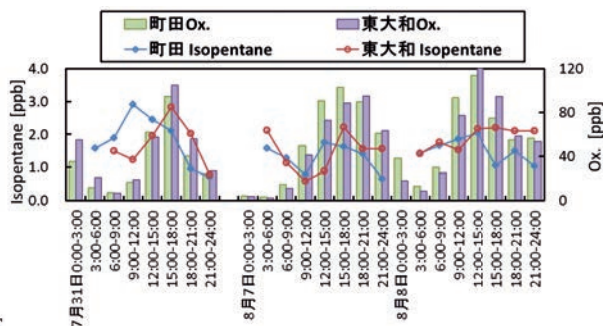


図 12 イソペンタンの濃度推移

### エ トルエン

トルエンは芳香族の中で最も濃度が高く、MIR も 4.00 とやや高い物質である (今回測定した成分中 49 位)。図 13 にトルエンの濃度推移を示す。特に 8 月 7、8 日では 3-6 時頃で濃度が高く、その後は漸減する傾向があった。

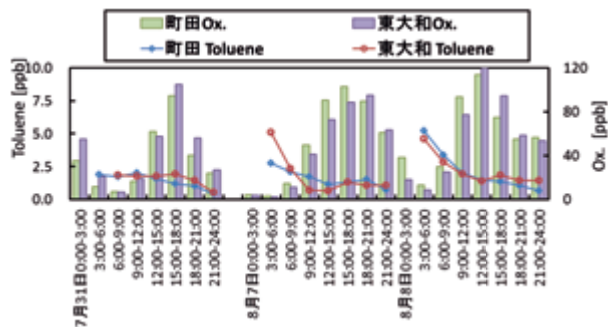
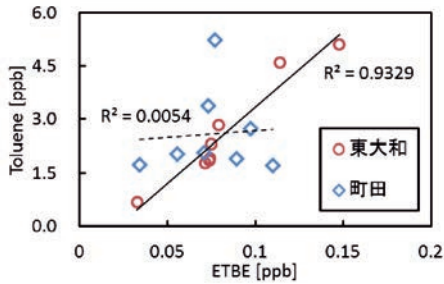


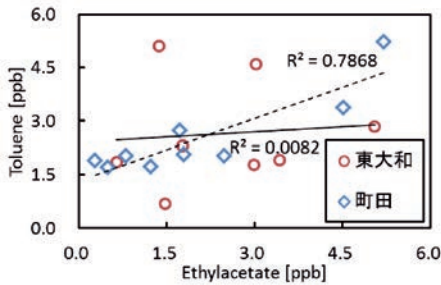
図 13 トルエンの濃度推移

トルエンは塗装や印刷以外にも、ガソリンからも多く排出される<sup>10)</sup>ことから、ガソリンの添加剤として使われる ETBE との関係を確認した。トルエンと ETBE は、午前中に限定すると東大和で強い相関があったが、町田では相関がみられなかった (図 14(a))。一方で、酢酸エチルとトルエンとの相関を見ると、町田では相関があり、東大和では相関性がなかった (図 14(b))。東大和では、トルエンはイソペンタンとも相関のあったことから (図 14(c))、東大和ではガソリンの影響を強く受け、町田ではガソリン以外の影響が大きいと考えられる。

(a) ETBE との相関



(b) 酢酸エチルとの相関



(c) イソペンタンとの相関

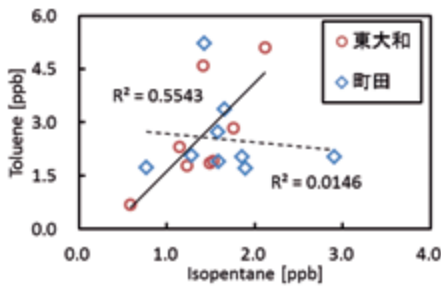


図 14 トルエンとの相関

(a)ETBE、(b) 酢酸エチル、(c)イソペンタン

オ ETBE

午前中に東大和のトルエンと相関のあった ETBE の濃度推移を図 15 に示す。ETBE は MIR が 2.01 とやや低く (今回測定した成分中 63 位)、ホルムアルデヒドやエチレン、トルエンと比べて大気中での反応による消失等の影響を受けにくいと考えられる。7 月 31 日夕方の濃度上昇や 8 月 7、8 日の夕方から夜間に東大和で濃度が上昇したのは、移流による影響と考えられる。

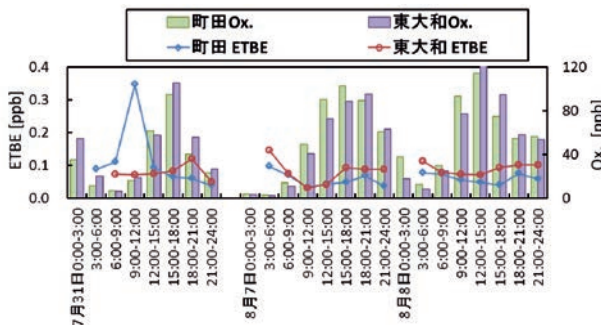


図 15 ETBE の濃度推移

なお、ETBE とアルカン・アルケン類については、町田・東大和とも比較的相関のある成分が多く確認できた。例として図 16 に n-ブタンとの相関を示す。東大和で相関が弱い、その原因は不明である。

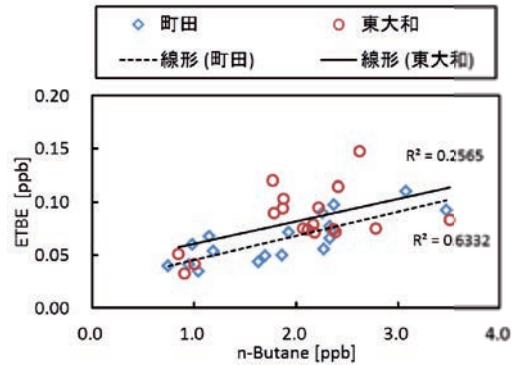


図 16 ETBE と n-ブタンとの相関

(5) NMHC 計との比較

東大和のデータを用い、本調査で測定した VOC139 成分の濃度和 (炭素換算) と NMHC 計 (非メタン炭化水素計) の値を比較した。図 17 に示すとおり、本調査で測定した VOC 成分の濃度和は、濃度に大きく差の出る時間帯もあったが、おおむね NMHC 計の 7 割程度の濃度を示した。一方で、7 月 31 日の 21-24 時や、8 月 7 日の 9-15 時で NMHC 計に比べ、4-5 割程度と濃度差が大きくなる時間帯があった。この原因は特定の VOC 濃度の増減によるものではなく、それまでの時間帯と比べて全体的な VOC 成分の濃度の低下、特にアルカン類の濃度低下が大きく影響していた。

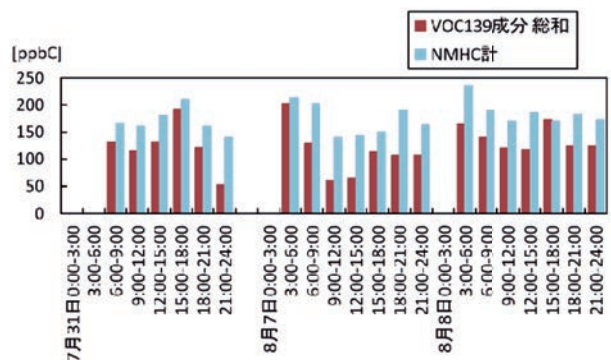


図 17 VOC 全測定成分濃度の和と NMHC 計との比較

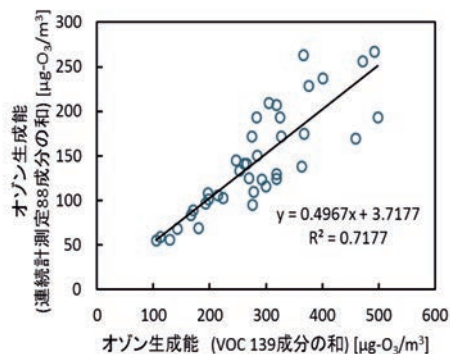
(6) VOC 連続測定機で測定可能な成分との比較

町田及び東大和には VOC 連続測定機が配置されている。VOC 連続測定機では 88 成分を定量可能<sup>11)</sup>であり、今回の測定値を用いて、88 成分と本調査で測定した全 139 成分との比較を行い、VOC 連続測定機でどの程度把

握できるかの確認を行った。

その結果、図 18(a)のとおり、良い相関関係が得られた。ここで、さらに 139 成分からアルデヒドを除く 127 成分との比較を見ると、更に良い相関が得られた (図 18(b))。

(a) VOC139 成分との比較



(b) アルデヒド類を除く VOC126 成分との比較

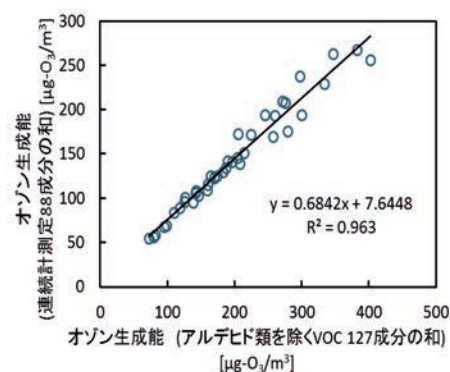


図 18 連続 VOC 計測定成分と本調査時の測定成分のオゾン生成能の比較 (a)全 VOC139 成分、(b)アルデヒド類を除く VOC126 成分との比較

VOC 連続測定機では、エチレンやプロパン、アセチレンのほか、アセトン、ホルムアルデヒド等の含酸素化合物の同定はできないが、アルカン、アルケン類は似た濃度推移をとることや、アルデヒド類を除く含酸素化合物のオゾン生成能への寄与が芳香族やアルデヒド類等と比較して低いことから、図 18(b)のように相関が得られたと考えられる。しかしながら、VOC 連続測定機ではアルデヒド類等の含酸素化合物を同定出来ないことから、アルデヒド類を含めると、オゾン生成能が高くなるにつれてばらつきが大きくなっている (図 18(a)、(b)の比較)。このため、Ox 高濃度日の VOC の挙動の把握には、アルデヒド等を含めた多成分の測定が必要であると考える。

#### 4 おわりに

本調査では、VOC 成分ごとの経時的な濃度変化やその特性、移流の影響等の把握を目的として調査を行い、特に VOC 連続測定機では測定できないホルムアルデヒドやエチレン等について解析を行い、以下の知見を得た。

- (1) オゾン生成能が最も高い成分はホルムアルデヒドで、日中に濃度が増加する明確な日内変動を示した。また、ホルムアルデヒドは直接排出されるよりも二次生成の影響が大きいことが示唆された。
- (2) エチレンは NOx と相関があり、ディーゼル車由来と考えられた。
- (3) アルカン類、ETBE 等比較的反応性の低い成分では、正午から強まる南風によって風下側の東大和で濃度が高くなり、移流の影響と考えられた。
- (4) トルエンは午前中では、東大和においてガソリンの影響が大きい、町田ではガソリン以外の影響が大きいと考えられた。
- (5) NMHC 計との比較では、本調査で測定した VOC139 成分の濃度和 (炭素換算) は、おおむね NMHC 計の 7 割程度を示した。NMHC 計に比べて 4-5 割程度と低い値となる時間帯もあったが、それはアルカン類の濃度低下に大きく起因するものであった。
- (6) VOC 連続測定機で測定可能な成分との比較では、本調査の測定対象成分との間に良い相関関係が得られた。ただし、オゾン生成能が高いアルデヒド類によってオゾン生成能の総和が大きくなると、相関が低くなる傾向にあった。

都内の VOC 排出インベントリ<sup>12)</sup>、<sup>13)</sup>において自動車の影響は全体の 15%である。しかしながら、ディーゼル車からは MIR の高いエチレンのほかアルデヒド類や芳香族類等も排出される<sup>7)</sup>。また、ガソリンは自動車からの排出ガスだけでなく、ガソリン蒸気の影響も考慮する必要がある。Ox 濃度が 120ppb となった Ox 高濃度日での発生源寄与解析をオゾン生成能で示した結果<sup>9)</sup>では、ディーゼル車排出ガスの寄与が最大で 5 割程度を占めており、ガソリン車排出ガスやガソリン蒸気を含めると最大で 8 割を占める。自動車及びガソリンの Ox 生成への影響は非常に大きく、これらの発生源の影響とオゾン生成能に注目した個々の VOC 濃度の環境挙動を把握することは重要であると考える。

また、本調査では都内での移流の影響が示唆されたものの、2地点間の移流に伴う成分の変化まで捉えることは困難であった。今後は、隣接する自治体とより広域的に、含酸素化合物等も含めた多成分のVOCを対象とした調査を共同で行い、VOC成分のOxへの寄与や移流に加え、VOC成分の変質の実態把握に努めていく。

#### 参考文献

- 1) 東京都環境局：平成25年の光化学スモッグの発生状況（2013）
- 2) 上野広行ら：関東地方におけるNMHC, NOx濃度とオゾン生成量との関係，第55回大気環境学会年会要旨集，pp459（2014）
- 3) 東京都環境局：平成21年度VOC連続測定結果報告書（揮発性有機化合物）（2013）
- 4) 東京都環境局ホームページ：平成24年度PRTRデータ，<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/chemical/attachement/PRTR区市町村別集計結果.pdf>
- 5) 内田悠太ら：東京都における夏・冬季の揮発性有機化合物の濃度変動について，東京都環境科学研究所年報，pp. 43-50（2012）
- 6) W. P. L. Carter: Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications, Revised Final Report to the California Air Resources Board（2010）
- 7) 内田悠太ら：2010年におけるトンネルを利用した自動車に夜揮発性有機化合物、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）
- 8) 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，東京都環境科学研究所年報，pp. 23-32（2011）
- 9) 上野広行ら：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)，東京都環境科学研究所年報，pp. 3-9，pp87-88（2013）
- 10) 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（2012）
- 11) 東京都環境局委託（株式会社現代企画社）：平成25年度VOC連続測定データ解析委託報告書（2014）
- 12) 東京都環境局委託（一般財団法人計量計画研究所）：窒素酸化物等排出量算出調査（固定発生源等）報

告書（2012）

- 13) 東京都環境局：都内自動車排出ガス量等算出調査委託報告書（2012）