# 大気中 VOC モニタリングデータを用いた排出源 およびオゾン生成能の評価

 星
 純也
 天野
 冴子
 大橋
 毅

 佐々木裕子
 芳住登紀子\*
 (\*環境改善部)

## 要旨

これまで収集された大気中の揮発性有機化合物(VOC)測定データを用いて、オゾン生成能を指標とした都内大気中 VOC 濃度レベルの評価や、大気中濃度と排出源との関係について解析を行った。解析には常時監視としての有害大気汚染物質モニタリングデータ、揮発性有機化合物連続測定データおよび炭化水素類モニタリングデータを用いた。都内 VOC 濃度をオゾン生成能で評価すると、光化学オキシダントの増加にはアルケン類や芳香族炭化水素類が重要な役割を果たしていることが示唆された。また、大気中の VOC 連続測定濃度や PRTR 排出量データをそれぞれベンゼンで基準化(ベンゼン比)して解析を行ったところ、トルエンやエチルベンゼンは固定発生源の寄与が大きいことが示唆された。同様な手法で PRTR 対象外の物質の発生源寄与を推定したところ、ブタンやプロピレンは固定発生源の寄与が伺えた。VOC モニタリングデータの相関分析から環境モニタリングによる固定発生源の検索の可能性を示した。

キーワード:揮発性有機化合物 (VOC)、PRTR、固定発生源、移動発生源、ベンゼン比

## Evaluation of emission and ozone formation using monitoring data of VOC in atmospheric environment

HOSHI Junya, AMANO Saeko, OHASHI Takeshi, SASAKI Yuko, YOSHIZUMI Tokiko \* (\* Environmental Improvement Division)

#### Summary

The photochemical formation potential of Volatile Organic Compounds (VOC) in urban air in Tokyo and, relationship between VOC concentration and emission sources were evaluated using monitoring data of hazardous air pollutants, hydrocarbons and sequential measurement of VOC. Investigation of ozone formation reactivity of each VOC compound in air indicated that alkenes and aromatics played a crucial role in photochemical ozone formation. In addition, ratio of benzene to individual VOC concentrations and ratio of benzene to other VOC in PRTR data suggested that stationary sources were main contributor in regard with toluene and ethylbenzene. Contributions of source of VOC compounds except PRTR coverage compounds were estimated using the same technique. As a result, butane and propylene suggested that stationary sources contributed appreciably. The correlation analysis using the monitoring data of VOC showed that there was a possibility of the search for existence of emission sources.

**Keywords:** Volatile Organic Compounds, PRTR, Stationary source, Mobil source, Ratio to benzene

## 1 はじめに

都内では光化学オキシダントは全局で環境基準を達成できない状況である上、平成12年以降、高濃度(注意報発令レベルの0.12ppm以上)となる頻度が急激に増加している1)。光化学オキシダントは大気中の揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)と窒素酸化物の混合系が紫外線照射による光化学反応によって生成されることが知られている1.2)。これまでに原因物質のうち窒素酸化物については発生源対策が推進されてきたが VOC の排出抑制対策は遅れていた。そのため国は平成16年5月に大気汚染防止法の改正を行い、平成18年4月1日から固定発生源に対する VOC の排出規制を開始する。

都においても同様に VOC の排出規制、事業者による自主的取組の推進を行い、平成 22 年度に平成 12 年度比で VOC の総計として 3 割の排出量削減を目標としている。しかし、光化学オキシダント対策に焦点を当てて VOC 対策を行う場合には、光化学活性の異なる大気中 VOC 類を総体として捉えるのではではなく、個別の VOC 濃度を把握することが必要となってくる。また、現在は化学物質排出移動量届出制度(PRTR 制度)で一部の VOC の排出量が把握されているが、これらの排出量推計値と環境モニタリングデータの関係を整理し、今後、VOC 削減効果把握のための排出量算定に反映できるような環境モニタリングデータの解析手法を検討しておく必要がある。

著者らは、これまで東京都が収集してきた様々な環境大気モニタリングデータを用いて、光化学オキシダントの生成から見た都内炭化水素の濃度状況、および大気中に存在する VOC 類の排出源寄与の推定や固定発生源の検索手法の検討を行った。排出源寄与の推定

には大気中での反応性が低いベンゼンを用いて他の炭化水素類を基準化する手法を用いた。この手法はこれまでもいくつかの報告があり $^{3.4}$ 、特に、東京都と同様に自動車以外のベンゼンの発生源が少ないイギリスでの研究 $^{5)}$ ではベンゼンとの関係を用いて様々な地点での $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{2}$   $^{3}$   $^{3}$   $^{3}$   $^{4}$   $^{4}$   $^{4}$   $^{5}$ 

## 2 解析データ

## (1) 炭化水素類モニタリングデータ

多成分の炭化水素類モニタリングデータは平成 15 年度、16 年度に国設東京一般大気測定所(国設東京局) および環状八号線沿道の八幡山自動車排出ガス測定局(八幡山自排局)において測定したデータを用いた。試料の採取は毎月1回、24時間連続で行った。

## (2) 揮発性有機化合物連続測定データ

揮発性有機化合物の連続自動測定装置は八幡山自排局および港区白金一般大気測定局(港区白金局)に設置された。測定期間は八幡山自排局では平成11年4月~平成14年8月、港区白金局は平成11年9月~平成16年8月であった。本報告では両局での年間のデータが確保されている平成12年度、13年度の1時間毎の測定データ6.7)を解析に用いた。

## (3) 有害大気汚染物質モニタリングデータ

東京都では平成9年度から大気汚染防止法に基づき 有害大気汚染物質のモニタリングを行っている8-13)。 本報告ではトルエン、キシレン等の炭化水素類の測定 項目を追加した平成11年度から平成15年度までのデ ータを解析対象とした。また、このモニタリングは現

Z - WE-EWGOOO WALLIAM WAX										
			有害大気汚染物	勿質モニタリング	揮発性有機化	合物連続測定	炭化水素モニタリング			
	測定局名	所在地	対象年度	対象物質数	対象年度	対象物質数	対象年度	対象物質数		
	港区白金	港区白金2-2-4	H11~H15	7	H12~H13	7	i			
	国設東京	新宿区内藤町11	H11~H15	7			H15~H16	54		
	大田区東糀谷	大田区東糀谷1-21-15	H11~H15	7						
_	世田谷区世田谷	世田谷区世田谷4-21-27	H11~H15	7						
	板橋区氷川	板橋区氷川町12-10	H11~H15	7						
	練馬区石神井台	練馬区石神井台1-16-31	H11~H15	7						
般	足立区西新井	足立区西新井6-21-3	H11~H15	7						
	江戸川区春江町	江戸川区春江町5-3-3	H11~H15	7						
	小金井市本町	小金井市本町6-6-3	H11~H15	7						
	東大和市奈良橋	東大和市奈良橋4-573	H11~H15	7						
自	亀戸	江東区亀戸7-42-17	H11~H15	7						
排	八幡山	世田谷区粕谷2-19	H11~H15	7	H12~H13	7	H15~H16	54		

表 1 測定地点および解析対象物質数

在、毎月1回、都内15地点で行われているが、今回の解析ではバックグランド地点である檜原と測定機関が異なる八王子市内の2地点の計3地点を除き、12地点のデータを用いた。測定地点を表1に示した。

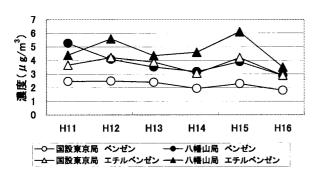
## (4) 交通量データ

解析に用いた交通量データは環状八号線の八幡山局 近傍に設置された自動車交通量計測装置によって計測 された値 <sup>14)</sup> を用いた。

本報告では八幡山自排局における連続測定が行われている期間で、かつ年間の交通量が計測されている平成 12 年のデータを解析に用いた。

## 3 分析方法

東京都環境局で実施した有害大気汚染物質モニタリ



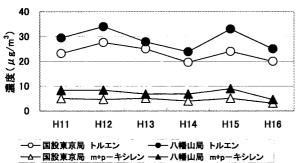


図1 国設東京局、八幡山局における芳香族炭化水素 の経年変化

注)有害大気汚染物質モニタリングデータから作成

ング、及び揮発性有機化合物連続測定の分析方法は各々の報告書  $^{8-12}$ )や既報  $^{15}$ )による。炭化水素類モニタリングのうちアルデヒド類を除く 52 物質の分析方法は昨年報告した方法と同様であり  $^{16}$ 、アルデヒドについては既報  $^{17}$  の分析方法に従った。表 2 に対象とした 54 物質を示した。

## 4 結果と考察

### (1) 炭化水素類の大気中濃度とオゾン生成能

平成 15 年度、16 年度の 54 物質の炭化水素モニタリング結果を表 2 に示した。測定対象物質のなかで最も高濃度であった物質は両年ともトルエン(No.39)であり、続いてブタン(No.2)、イソペンタン(No.3)、イソブタン(No.1)、m+p-キシレン(<math>No.41)が高濃度物質であった。2 年間を通じ、ほぼ全ての物質で道路沿道である八幡山自排局の方が、国設東京局よりも高くなっていた。

都内の大気中ベンゼン濃度は平成 9 年度(一般局平均 5.6  $\mu$  g/m²)から 11 年度(一般局平均 2.7  $\mu$  g/m²)にかけて大幅に減少している。これは大気汚染防止法に基づく「自動車の燃料の性状に関する許容限度及び自動車の燃料に含まれる物質の量の許容限度(環境庁告示)」により、ガソリン中のベンゼン濃度が、従来の 5 体積%以下から平成 12 年 1 月に 1 体積%以下に引き下げられたことから事前効果が現れたものと考えられる。平成 11 年度から平成 16 年度までの国設東京局と八幡山自排局の有害大気汚染物質モニタリングデータの濃度推移を見ると(図 1)、平成 12 年度までは低下しているものの、その後は明確な低下傾向は見られていない。

平成 15 年 10 月から開始された東京都のディーゼル 規制により、粒子状物質対策として、VOC の低減効果

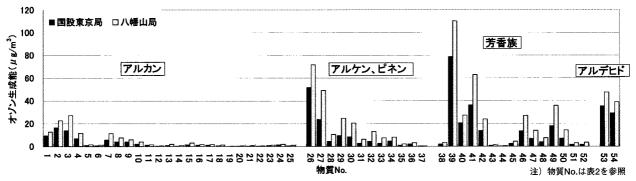


図 2 国設東京局、八幡山局のオゾン生成能(平成 15・16 年度平均値)

表 2 炭化水素類モニタリング結果

 $(\mu \text{ g/m}^3)$ 平成15年度 平成16年度 国設東京局 八幡山局 国設東京局 八幡山局 No. 物質名 アルカン 平均 平均 平均 平均 最小 - 最大 最小 -最小 最小 イソブタン ブタン イソヘンタン 3.2 - 13 5 - 27 9.6 3.5 - 217.0 1.4 - 152.2 - 205.8 - 36 5.1 - 57 7.0 - 38 4.3 - 22 16 2 18 12 13 3.3 - 16 7.2 3.6 - 12 14 6.2 - 39 9.5 18 n-ヘンタン 1.0 - 7.6 4.6 19 - 11 7.4 2.8 - 184.4 7.8 2.2 - 200.17 - 1.6 - 0.48 0.25 - 1.0 0.10 - 0.860.70 シクロペンタン 0.30 0.41 5 0.20 0.52 0.17 - 1.10.38 - 3.26 2,2-シ'メチルフ'タン 0.37 0.26 - 0.580.80 0.40 - 2.00.62 1.2 2-メチルペンタン+2,3-ジメチルブタン 3-メチルペンタン 2.4 - 18 1.1 - 8.1 0.72 - 7.6 3.5 - 16 2.1 - 6.14.2 8.0 3.7 7.5 0.38 - 4.3 1.7 1.0 - 2.8 3.3 1.8 - 6.9 2.3 4.1 n-ヘキサン 0.36 - 5.5 1.9 - 8.90.94 - 8.12.5 - 4.8 3.9 3.0 4.3 0.36 - 3.5 10 メチルシクロヘンタン - 1.29 0.86 - 3.2 0.11 - 2.01.8 0.79 0.44 1.5 1.1 シクロヘキサン 0.86 0.42 - 1.6 1.0 0.39 - 2.01.0 0.13 - 2.41.2 0.18 - 3.00.09 - 0.70 12 2.4-シ メチルヘンタン 0.09 - 0.26 <0.007 - 0.41 0.18 - 0.720.21 0.39 0.17 0.35 0.40 - 2.9 0.85 - 2.3 0.36 - 1.2 13 2-メチルヘキサン - 0.98 0.79 0.12 - 1.55 1.5 0.65 0.39 0.04 - 0.71 0.18 - 1.3 14 2,3-シ'メチルヘ"ンタン 0.17 - 0.420.29 0.65 0.36 0.69 0.57 - 3.5 0.99 - 2.90.15 - 1.9 15 3-メチルヘキサン 0.47 - 1.10.92 1.8 0.75 1.7 16 n-ヘプタン 0.83 0.44 1.4 0.77 - 2.71.0 0.11 - 2.21.5 0.30 - 3.40.16 - 2.8 メチルシクロヘキサン 0.33 - 1.2 0.35 - 1.3 0.08 - 2.017 0.57 0.83 0.75 1.1 2,2,4-トリメチルヘンタン - 0.47 - 0.29 0.50 - 1.6 0.20 - 0.67 0.05 - 0.96 0.31 0.82 0.44 0.94 0.24 - 1.90.18 <0.005 - 0.46 0.12 - 0.90 2.3.4-トリメチルヘ°ンタン 0.15 0.07 0.36 0.21 0.43 0.12 - 0.350.32 - 0.89 <0.007 - 0.65 0.12 - 1.220 2-メチルヘプタン 0.24 0.53 0.33 0.62 < 0.005 - 0.73 21 3ーメチルヘプタン 0.28 0.14 - 0.490.58 0.34 - 0.900.35 0.62 0.13 - 1.30.30 - 0.75 0.08 - 1.1 0.15 - 0.500.37 <0.007 - 0.75 0.53 22 n-オクタン 0.31 0.49 0.14 - 2.4 0.2 - 4.4 0.10 - 1.7 0.48 - 1.5 1.1 - 3.5 0.68 - 1.9 0.8 - 4.1 23 n-ノナン 1.2 1.0 1.3 0.11 - 3.40.83 - 6.5 24 n-テカン 1.8 2.5 1.9 2.4 0.17 0.10 - 2.5 0.4 - 2.2 0.17 - 2.7 1.1 25 n-ウンテ'カン 1.8 0.8 1.1 アルケン、ピネン プロピルン 1.8 - 19 1.2 - 4.63.0 - 24 2.2 - 123.6 2.3 1.6 - 9.37.7 1.0 - 6.80.9 - 4.0 1.2 - 11 4.5 27 1-プテン 2.3 5.1 1,3-ブタシエン 0.11 - 0.80 0.54 - 1.6 0.14 - 0.77 0.36 - 1.3 0.32 0.86 0.33 0.69 28 0.5 - 7.6 1.9 トランスー2ーフ・テン 0.65 0.6 - 5.40.72 0.26 - 1.4 - 1.4 0.5 - 4.8 0.18 - 1.2 0.4 - 6.5 30 シス-2-ブテン 0.64 0.36 1.5 0.63 1.6 0.17 0.31 - 1.8 0.50 - 2.9 0.20 - 0.94 0.32 0.61 0.74 0.42 0.90 0.26 - 2.932 トランスー2ーペンテン 33 シスー2ーペンテン 0.35 - 5.4 0.13 - 1.1-0.760.41 0.26 1.2 0.47 1.4 0.24 - 0.42 0.67 0.30 - 1.7 0.28 0.07 - 0.60 0.19 - 3.0 0.80 0.15 2-メチル-1,3-フ'タシ'エン 0.37 -0.990.66 0.37 - 1.40.51 0.17 - 1.80.86 0.22 - 2.70.19 - 0.90<0.02 - 1.0 35 2-メチルー1-ヘ・ンテン < 0.02 - 0.370.18 0.07 -0.260.44 0.19 0.43 α -ピネン 0.01 - 1.1 0.02 - 0.54 0.01 - 1.5 0.02 - 0.30 0.48 0.74 0.53(0.02 - 1.2)0.77 <0.02 - 2.70.04 - 0.42 <0.03 - 0.58 37 β-t°ネン 0.17 0.15 0.15 0.16 芳香族 1.2 - 5.1 9 - 56 0.55 - 4.2 1.5 - 7.3 7.3 - 55 38 ペンセン 2.5 4.6 2.6 - 8.7 2.3 12 - 47 2.4 - 9.4 3.6 - 15 19 3.9 2.6 - 44 39 トルエン 21 29 26 2.0 - 10 2.3 - 13 エチルヘンセン 0.62 - 9.0 0.9 - 12 4.9 40 4.1 5.7 7.2 2.2 - 15 41 m+p-キシレン 5.2 9.8 4.6 0.79 0.32 - 3.80.86 - 5.8 0-キシレン 1.9 0.9 3.7 1.4 - 5.8 1.7 2.7 0.18 - 1.3 0.06 - 0.91 0.57 0.17 - 1.4 43 スチレン 0.45 0.16 - 0.96 0.75 0.38 44 イソプロピルヘンセン 0.06 - 0.44 0.42 0.91 0.08 - 1.7 0.25 - 1.5 0.14 0.34 0.03 - 0.310.31 0.09 - 1.4 0.21 0.18 - 1.1 1.2 - 6.4 0.06 - 0.72 45 n-プロピルヘンセン 0.20 - 0.97 0.57 0.47 1.0 - 8.8 0.24 - 2.6 - 3.8 46 m+p-エチルトルエン 2.4 - 4.8 0.35 0.30 - 1.5 0.12 - 1.1 0.38 - 2.0 47 1.3.5-トリメチルヘンセン 0.71 1.5 0.52 1.0 0.29 - 2.5 0.59 - 11 0.50 0.10 - 1.1 0.86 0.31 - 1.7 0.70 0.28 - 1.40.10 - 1.1 0.39 - 4.3 0.10 - 1.0 1.4 - 7.3 49 1,2,4-トリメチルヘンセン 1.1 - 6.5 0.27 - 1.7 6.4 1.7 3.0 2.0 3.6 50 1,2,3-トリメチルヘンセン 0.18 - 3.0 0.83 0.36 - 1.7 0.47 0.82 0.07 - 0.53 0.18 - 1.3 0.05 - 1.2 0.09 - 2.6 0.10 - 0.42 51 m-シ'エチルヘ'ンセ'ン 0.13 0.03 - 0.25 0.20 0.26 - 0.63 52 p-シ'エチルヘ'ンセ'ン 0.26 - 1.2 0.66 1.5 0.31 0.07 0.58 アルテヒト 1.4 - 13 2.3 - 20 53 ホルムアルデヒト 0.55 - 6.41.3 - 8.24.8 1.8 - 11 5.0 5.6 3.1 5.2 0.20 - 14 54 アセトアルティヒト 0.94 - 6.1

も認められている <sup>18)</sup> 酸化触媒が規制対象車の多くに 装着されている。今後、その効果が大気中 VOC 濃度 にも現れている可能性があり、個別成分のデータをさ らに蓄積し、検証していく必要がある。

大気中の個々の VOC によるオゾン生成への寄与割

合は、物質によって異なることが知られている。そこで、US. EPA から提唱されている VOC のオゾン生成能 (MIR: maximum incremental reactivity) <sup>19)</sup> を用いて、得られた年平均濃度をオゾン生成能で評価した(図 2)。オゾン生成能は単位重量(g)当りの炭

化水素が大気中で生成しうる最大のオゾン量(g)で示されており、図2では各々の炭化水素の MIR 値に炭化水素モニタリングデータの平均濃度を乗ずることにより、実際の大気中で各物質が生成しうるオゾンの量を示している。この結果、最もオゾン生成が多いと推計される VOC は、大気濃度が最も高いトルエンであるが、続いてプロピレン(No. 26)、m+p-キシレン(No. 41)、1 - ブテン(No. 27)、1, 2, 4 - トリメチルベンゼン(No. 49)となった。全般にアルケン類と芳香族炭化水素類でオゾン生成は高い値を示す結果となり、都内での光化学オキシダントの生成にはこれらの成分が重要な役割を果たしていることが示唆された。

#### (2) 連続測定データによる VOC 発生源の推定

連続測定データを用い、オゾン濃度の増加に影響が大きいと考えられるアルケン類や芳香族炭化水素類について、移動及び固定発生源からの寄与を検討した。解析は、港区白金局と八幡山自排局で連続測定を行っている17物質のうち、オゾン生成を評価する上で重要なベンゼン、1,3ーブタジエン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、m+pーキシレン、oーキシレンの7物質を対象とした。

表2で示したように八幡山自排局では一般環境(国 設東京局)に比べ、炭化水素濃度は高くなっており、 自動車排出ガスの影響を受けていることは明らかである。そこで、平成 12 年度のデータを用いて、これらの物質と交通量の関係について相関分析を行った。相関は八幡山自排局における 7 物質の連続測定データと車種別(乗用車、小型貨物、大型貨物、バス)の交通量との間で求めた。その結果、いずれの場合にも相関は認められなかった( $R=-0.19\sim0.26$ )。環状八号線では車種構成は曜日によって変化するものの、総台数としては曜日による変動はほとんど認められず(図3)、日交通量の年間の変動も 5 %程度しかないため、自動車からの VOC の排出量は日によって大きな違いがあるとは考えられない。一方、連続測定のデータの

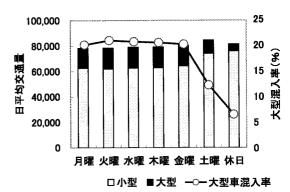
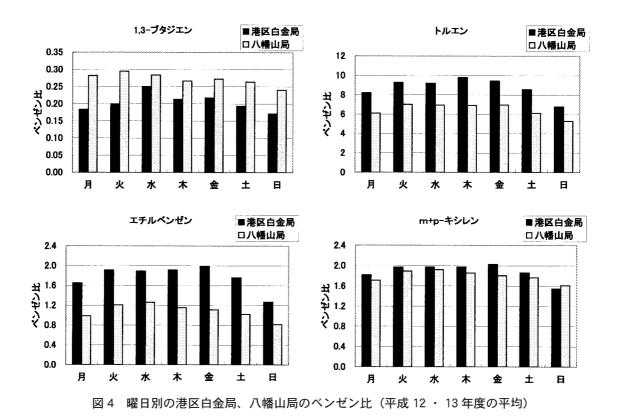


図3 環状8号線八幡山における曜日別交通量(平成 12年度平均)



東京都環境科学研究所年報 2005

最大値と最小値の差は各物質とも 10 倍以上あり、年間の変動係数も  $35 \sim 52$  %となっている  $^{15)}$ 。そのため、気温、風速等の気象条件が濃度変動に大きく影響し、環境濃度と交通量との相関が得られなかったと推測される。

そこで、平成12、13年度の連続測定データを用い て、港区白金局、八幡山自排局の各物質のベンゼンに 対する比を算出し、曜日別に整理した。環境濃度の変 動に比べ、VOC の成分組成は気象条件によって変化し にくく、ベンゼン比を用いる方が自動車排出ガスや固 定発生源の寄与の度合いを明確に示すと考えられる 16)。 一例を図4に示した。トルエンとエチルベンゼンでは 八幡山自排局に比べ、港区白金局の方が高い値となっ ている。これらは平成15年度の解析でも固定発生源 からの排出が示唆されたが16)、測定回数の多い連続測 定データでも同様の結果が得られた。また、トルエン やエチルベンゼンは日曜日にベンゼン比が低下してい る。これは曜日による変動が少ないベンゼンに比べ15)、 トルエンやエチルベンゼンは事業所の活動状況を反映 して休日の濃度が低下するためと考えられる。特に、 港区白金局は日曜のベンゼン比の低下が大きく、自動 車排出ガスよりも相対的に固定発生源の影響が大きい 一般環境において平日、休日の差が明確になっている ためと推測される。

次に、都内の排出源がほとんど自動車と推計されて

いる <sup>20)</sup> 1,3 - ブタジエンの場合は、一般局と八幡山自排局のベンゼン比が近似すると予想されるが、全ての曜日でベンゼン比は自排局で高くなっていた。これは、ベンゼンに比べ1,3 - ブタジエンは大気中の寿命が短く <sup>21)</sup>、光化学反応性が高い <sup>19)</sup> ため道路沿道から離れた一般局では、排出された1,3 - ブタジエンが一部消失し、ベンゼン比が低くなったものと推定される。またキシレンは港区白金局と八幡山自排局のベンゼン比の相違は小さく、曜日別の差異も少なくなっている。平成15年のPRTR データによるとキシレンの排出量はトルエンと同等程度であり、その発生源もトルエンと同様に固定発生源からの排出が75%以上と推計されている。しかし、キシレンのベンゼン比からは固定発生源の寄与が大きい傾向は認められなかった。

(3) ベンゼン比を用いた VOC 発生源推定手法の妥当 性

平成 13 年度より PRTR データ 20) が公表されるようになり、一部の VOC については発生源別の排出量が明らかになってきたが PRTR 対象外の VOC は、発生源の実態が不明なものが少なくない。そのため既報16) ではモニタリングデータからベンゼン比を用いて発生源を推定する手法を報告したが、ここでは、このベンゼン比と PRTR の排出量データから求めたベンゼン比を比較することにより、その妥当性の検討を試みた。

表 3 にオゾン生成量が 20 μg/m³を超える物質(図

表 3 環境モニタリングデータおよび PRTR データのベンゼン比 (平成 15 年度)

No.		国設東京局	八幡山局	PRTR 総排出量	PRTR 移動体排出量
2	ブタン	5.3	3.7		
3	イソヘ゜ンタン	3.0	2.9		
26	プロピレン	1.9	1.5		
27	1-ブテン	0.94	1.1		
28	1,3-ブタジエン	0.12	0.19	0.34	0.37
29	トランスー2ーフ・テン	0.27	0.35		
30	シスー2ーフ゛テン	0.26	0.31		
39	トルエン	8.5	6.4	9.8	2.9
40	エチルヘンセン	1.7	1.2	2.6	0.49
41	m+p-キシレン	2.1	2.1		
42	o-キシレン	0.80	0.79		
	総キシレン	2.9	2.9	10	1.7
43	スチレン	0.18	0.16	0.24	0.21
46	m+p-エチルトルエン	1.0	1.1		
49	1,2,4-トリメチルヘンセン	1.2	1.3		
53	ホルムアルテ゛ヒト゛	1.5	1.2	1.1	1.0
54	アセトアルテ゛ヒト゛	1.6	1.0	0.49	0.45

2) 並びに PRTR データが存在する物質について、炭化水素類モニタリングデータ (表 2) 及び PRTR の都内における総排出量、移動体排出量データを用いて求めたベンゼン比(平成 15 年度)を示した。

既報 <sup>16)</sup> でも報告したように、固定発生源の寄与が大きい物質は、国設東京局の方が八幡山自排局よりもベンゼン比が大きくなり、移動発生源の寄与が大きい物質の場合は両局のベンゼン比は近似した値をとることになる。同様に PRTR データから求めたベンゼン比も、固定発生源の寄与が大きければ、総排出量のベンゼン比もりも大きくなり、移動発生源の寄与が大きければ、その値は近似することになる。また、総排出量のベンゼン比は、その物質の大気中での変化が少なければ国設東京局のそれと同じオーダーとなると予想される。

以上のような前提で、PRTR データでは固定発生源の寄与が大きいと推定されるトルエン、エチルベンゼンの表3のベンゼン比を見ると、国設東京局>八幡山自排局、総排出量>移動体排出量となっている。一方、移動発生源の寄与が大きいと推定される1,3-ブタジエン、スチレン、ホルムアルデヒドのベンゼン比は国設東京局≒八幡山自排局、総排出量≒移動体排出量となっている。また、これらの物質の国設東京局と総排出量のベンゼン比はオーダー的にも一致しており、このことは一般局と自排局のベンゼン比の比較による発生源の推定手法が妥当であることを裏付けているものと考える。

一方、キシレンとアセトアルデヒドのベンゼン比は、 上記の前提に当てはまらず、固定発生源の寄与が大き いと推定されるキシレンは、モニタリングデータのベ ンゼン比では移動発生源の寄与が大きい傾向を示し、 移動発生源の寄与が大きいと推定されるアセトアルデ ヒドは、モニタリングデータのベンゼン比では固定発 生源の寄与が大きい傾向を示しており、国設東京局と 総排出量のベンゼン比も大きく異なっていた。この原 因については、大気中の光化学反応により、これらの 物質の消失・生成したことによるものか、PRTRデー タの精度の問題なのか等について、ベンゼン比の適用 限界も含め、今後検討する必要がある。

次に PRTR 対象外の物質を見てみると、イソペンタン、1-ブテン、トランスおよびシス-2-ブテン、m+p-エチルトルエン、1, 2, 4-トリメチルベンゼ

ンは国設東京局と八幡山自排局のベンゼン比が近似しており、自動車からの排出が大きいことが伺える。一方、ブタンやプロピレンは八幡山自排局に比べ国設東京局のベンゼン比が高くなっており固定発生源からの排出が環境濃度に寄与していると考えられる。Blakeらは都市域では未燃の液化石油ガス(LPG)のリークが大気中のブタンの発生源であり、オゾン生成にも大きく影響を与えている可能性を報告している<sup>22)</sup>。東京においてもブタンやプロピレンは大気中オゾンの増加に大きな影響を与えていることが考えられ、今後はこれらの物質を排出する固定発生源の調査なども必要と考える。

(4) 都内 VOC の物質別相関を用いた個別発生源の推 定

都内での発生源の推定のために、有害大気汚染物質 モニタリングで得られた 12 地点(表 1 参照)、7 物質  $(1, 3 - \vec{y} \neq \vec{y} \leq \vec{y} \leq$ 

物質ごとに 12 地点間の相関を算出すると全部で 66 個の相関データが得られる。対象とした 7 物質のうち自動車からの排出が多いとされ、大気中での寿命も短い 1,3 ーブタジエンとスチレンでは 66 個のうち相関係数 (R) が 0.6 を超えるものが各々 16 個、35 個であった。一方、その他の物質は 66 個の相関データの約8 割以上が  $R \ge 0.6$  であり、トルエンやキシレン等は基本的には気象条件に依存して大気濃度の高低を繰り返しているため、各地点の大気中濃度は異なるとしてもその年間の変動パターンは類似しているものと考えられる。

しかし、相関の高い物質の相関係数の分布を見てみると地点によっては違いが見られる。表 4 にトルエンの各地点間の相関を示した。全般的に良い相関を示しているが、板橋区氷川局のみが相関が悪く、他の地点と濃度変動パターンが異なっていることが伺えた。平成12年度の都内の炭化水素類排出量調査 23) によると、トルエンは塗装施設や印刷施設からの発生量が大きいとされている。板橋は都内でも印刷業の多い地域であり 24)、板橋区氷川局のモニタリングデータは、これらの発生源の影響を受けていると推測される。すな

トルエン												(n=60)
	港区白金	国設東京	大田区東 糀谷	世田谷区 世田谷	板橋区 氷川	練馬区 石神井台	足立区 西新井	江戸川区 春江町	小金井市 本町	東大和市 奈良橋	亀戸	八幡山
港区白金	1											
国設東京	0.91	1										
大田区東糀谷	0.87	0.85	1									
世田谷区世田谷	0.88	0.87	0.78	1								
板橋区氷川	0.35	0.17	0.22	0.19	1							
練馬区石神井台	0.82	0.87	0.73	0.85	0.19	1						
足立区西新井	0.83	0.78	0.72	0.79	0.37	0.83	1					
江戸川区春江町	0.85	0.81	0.82	0.79	0.25	0.80	0.91	1				
小金井市本町	0.70	0.77	0.68	0.77	0.19	0.77	0.63	0.67	1			
東大和市奈良橋	0.70	0.71	0.63	0.73	0.24	0.65	0.57	0.57	0.88	1		
亀戸	0.88	0.80	0.80	0.84	0.31	0.78	0.93	0.95	0.70	0.64	1	
八幡山	0.86	0.87	0.77	0.90	0.25	0.90	0.78	0.78	0.88	0.81	0.80	1
太字:R<0.6												

わち、地点間の相関データは特定の物質の特定の発生 源の存在を示す可能性がある。

同様に主に気象条件に依存して大気濃度の高低を繰り返している他の VOC についても、一定数の地点で一定期間のモニタリングデータがあれば地点ごとに特異的に発生している物質を検索することが可能と考えられる。さらに、この結果に基づき地域を絞り込んだ環境調査を行うことにより、大気環境に影響を与える特定の発生源の検索にも活用することが期待できる。

#### 5 おわりに

平成9年度から開始された有害大気汚染物質モニタ リングや東京都環境局が先駆的に測定した VOC 連続 測定データなど、成分は限られるものの、これまでに 多くのデータが収集されてきた。また、平成15年か らは炭化水素類の多成分モニタリングを行ってきた。 その結果、都内 VOC 濃度をオゾン生成能で評価する と、都内の光化学オキシダントの増加にはアルケン類 や芳香族炭化水素類が重要な役割を果たしていること が示唆された。また、PRTR データの排出量と炭化水 素類モニタリングデータのベンゼン比は一部の物質を 除き整合性が見られ、PRTR 対象外の物質についても 発生源の寄与推定の可能性が示された。さらに、有害 大気汚染物質モニタリングデータの地点間の相関性か ら、特定の物質の発生源の有無などの固定発生源調査 手法の一つとして活用できる可能性が提示できた。但 し、これらの解析を行うためには、同一日程で複数地 点のモニタリングデータが継続的に得られているなど、 今後、適用条件と限界を検証していくことが必要と考 える。

また、PRTR対象外の物質のうち、都民の健康と安全を確保する環境に関する条例(環境確保条例)の届

出対象となっているイソプロピルアルコールや酢酸エチルなどの含酸素系化合物は、トルエンに続いて多い排出量と推計される。これらの物質は、大気モニタリングは実施されておらず、届出外の排出量の実態も不明である。そのため、今後、イソプロピルアルコールなど含酸素化合物についても継続的モニタリングを行い、今回検討したような手法での排出源推定を行うことにより、これらの物質も含めた効果的な VOC 対策のための優先順位を明らかにしていくことが必要であると考える。

## 引用文献

- 1) 光化学オキシダント検討会(東京都): 光化学オキシダント対策検討会報告書、平成17年2月
- 2) 揮発性有機化合物 (VOC) 検討会 (環境省):揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制について 検討結果 、平成15年2月
- 3) Kwangsam Na et al: Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere. Atmospheric Environment 37, 733-742 (2003).
- 4) Chih-Chung Chang et al: An examination of 7:00-9:00 PM ambient air volatile organics on different seasons of Kaohsiung city, southern Taiwan. Atmospheric Environment 39, 867-884 (2005).
- 5) R.G. Derwent et al: Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment 34, 297-312 (2000).
- 6) 東京都:平成12年度有害大気汚染物質連続測定結

- 果(揮発性有機化合物)、平成14年3月
- 7) 東京都環境局:平成13年度有害大気汚染物質連続 測定結果(揮発性有機化合物)、平成14年10月
- 8) 東京都:平成11年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書、平成12年10月
- 9) 東京都:平成12年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書、平成14年2月
- 10) 東京都環境局:平成13年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書、平成14年12月
- 11) 東京都環境局:平成14年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書、平成16年1月
- 12) 東京都環境局:平成15年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書、平成17年3月
- 13) 東京都環境局:有害大気汚染物質のモニタリング 調査、平成17年8月、http://www2.kankyo. metro.tokyo.jp/kansi/yugaitaiki/yugai.htm
- 14) 東京都:平成12年度都内自動車交通量調査報告 書、平成14年3月
- 15) 星純也ら:有害大気汚染物質連続測定データを用いた大気中濃度分布の特徴、東京都環境科学研究所年報 2002、p3-11
- 16) 星純也ら: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 2004、p85-93
- 17) 東京都: 平成 15 年度環境省委託業務結果報告書、 有害大気汚染物質モニタリング実施事業報告書、平 成 16 年 3 月
- 18) 村上雅彦ら:自動車排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 2003、p97-104
- 19) USEPA: Proposed amendments to the tables of maximum incremental reactivity (MIR) values
- 20) 経済産業省: PRTR 制度集計結果の公表、平成 17年3月、http://www.meti.go.jp/policy/ chemical\_management/law/prtr/6.html
- 21) Phillip H Howard: Fate and Exposure Data for Organic Chemicals I, pp102, pp492, LEWIS PUBLISHERS (1989)
- 22) D. R. Blake and F. S. Rowland: Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. Science 269, 953-

- 956 (1995).
- 23) 東京都環境局委託報告書:炭化水素類排出量調査報告書、㈱ライテック、2002年1月
- 24) 総務省統計局: 平成 16 年事業所企業統計調査、 平成 17 年 4 月、http://www.stat.go.jp/data/ jigyou/2004/sokuhou/index.htm