

大気中VOCの成分組成の経年変化とオゾン生成への

寄与について

星 純也* 佐々木啓行** 天野 冴子* 樋口 雅人***
飯村 文成**** 上野 広行

(*現・東京都環境局環境改善部 **現・東京都下水道局

現・東京都生活文化スポーツ局 *現・東京都多摩環境事務所)

要 旨

含酸素化合物を含む90～105成分の一般環境と道路沿道大気のVOCについて5年間モニタリングした結果に基づき、成分群別の構成比やその推移、発生源との関連、光化学オキシダントの生成能などの検討を行った。

その結果、アルコール・エステルなどの含酸素化合物が大気中の主要な成分群であり、かつ、近年増加傾向にあることが明らかになった。また、NMHC計の感度による補正を行った補正体積濃度の成分群別の構成比から、NMHC計はアルコール・エステルやアルデヒド等、重要なVOC成分のトレンドを捉えていない可能性が示された。

一方、最大オゾン生成推計濃度を算出した結果では、個々のVOC成分によるオゾン生成への寄与割合は大気中濃度の寄与割合とは大きく異なっており、排出量の多いVOC成分を中心とした排出削減対策だけでは光化学オキシダント対策としては不十分な可能性も示唆された。また、排出量の多い固定発生源対策に加え、自動車排出ガス対策もさらに推進していく必要があることが明らかとなった。

キーワード: VOC、含酸素化合物、光化学オキシダント、固定発生源、自動車排出ガス

Trends of VOC composition in ambient air and contribution of ozone generation for VOC

HOSHI Junya*, SASAKI Hiroyuki**, AMANO Saeko*, HIGUCHI Masato***,
IIMURA Fuminari****, UENO Hiroyuki

*Tokyo Metropolitan Government Bureau of Environment, Environmental Improvement Division

**Tokyo Metropolitan Government Bureau of Sewerage

***Tokyo Metropolitan Government Bureau of Citizens, Culture and Sports

****Tokyo Metropolitan Government Bureau of Environment, Tama Environment Office

Summary

Atmospheric concentrations of 90～105 VOCs including oxygenated compounds were investigated at the urban area and the road side during 5 years. Using these results, the composition ratio of VOCs, the sources of VOCs, and the generation potency of the photochemical oxidant for VOCs were evaluated. As a result, the oxygenated compounds such as alcohols and esters were the major components in the atmosphere, and these concentrations have increased in recent years. Furthermore, the composition ratio of the corrected concentrations according to the sensitivity of individual VOCs using the NMHC analyzer indicates that the data based on the concentrations measured by the NMHC analyzer cannot figure out the concentrations of the oxygenated VOC components like alcohol, ester and aldehyde. In addition, the contribution of the maximum ozone generation estimated concentrations was greatly different from that of atmospheric concentrations.

Therefore, it seemed to be insufficient as the photochemical oxidant countermeasures only by the emission reduction that aimed at the VOC components with large amount of the emission. And, it became clear to be necessary to be promoting the reduction of automobile exhaust gas furthermore in addition to reduction of stationary sources.

Keywords: VOC, oxygenated compound, photochemical oxidant, stationary source, automobile exhaust gas.

1 はじめに

大気中の揮発性有機化合物 (VOC) は、光化学オキシダントの生成や浮遊粒子状物質の増加の原因物質^{1)~3)}、さらに有害性を有する VOC 成分もあり、重要な大気汚染物質である。都内では光化学オキシダントの環境基準を達成できない状況が続き、注意報の発令も近年増加傾向にある⁴⁾。

大気中 VOC の個別成分濃度についてはこれまで多くの研究が報告されており^{5)~7)}、都内の濃度実態についても平成 9 年 (1997 年) から始まった有害大気汚染物質モニタリング等⁸⁾で一部の成分について継続的に測定されてきた。また、平成 13 年 (2001 年) から始まった「化学物質排出移動量届出制度」(PRTR 制度) や東京都の「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) に基づく適正管理化学物質の届出制度によって一定規模の事業所からの排出量が把握されている。特に環境確保条例の届出からはトルエンやキシレンの芳香族炭化水素と並び、酢酸エチルやイソプロピルアルコールといったアルコールやエステル類の排出が多いことが明らかとなってきた。しかし、これらは大気中の主要な構成成分であるにもかかわらず、適切な分析法が開発されていなかったため、十分に実態が把握されていない。

また、低沸点の炭化水素についても都市域で高濃度に検出された報告があるものの⁹⁾、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GCMS) では測定できないことから、都内では継続的な測定は行われなかった。

本研究では、アルコール・エステル等の含酸素化合物は著者らが開発したキャニスター採取-GCMS 法¹⁰⁾、低沸点炭化水素はキャニスター採取-水素炎イオン化検出器 (FID) 付ガスクロマトグラフ法を用いることで、105 成分の VOC の測定を行った。

本研究は、継続モニタリングにより得られた都内の VOC 濃度実態の検討並びに、VOC の各成分によるオゾ

ン生成の試算を行うことで、今後の VOC 対策の進め方を個別成分の組成から検討することを目的に実施した。

2 方法

(1)測定地点

本調査の測定地点名および略称を表 1 に示した。本稿では測定地点名は表 1 の略称を用いて表記する。国設東京および荒川南千住は商業地域や住宅地域に設置され、一般環境の代表的な測定地点となっている。このうち国設東京は新宿御苑の中に設置され、近隣の建物もほとんどが商業ビルであり、固定発生源の影響が少ない地点となっている。一方、荒川南千住の近隣は住宅の他、中小の事業所が点在する地点である。八幡山、日比谷、松原橋は非常に交通量の多い道路の沿道に設置された地点であり、隣接する道路の交通量は八幡山で約 69,000 台/日、日比谷で約 61,000 台/日、松原橋で約 59,000 台/日となっている。平均的な乗用車 (ガソリン車) と貨物車 (ディーゼル車) の構成比率は八幡山で乗用 : 貨物が 63 : 37、日比谷で 72 : 28、松原橋で 53 : 47 となり、八幡山、松原橋に比べ日比谷では乗用車の比率が多くなっている¹¹⁾。また、八幡山の近隣は住宅地、日比谷の近隣は公園と商業ビルとなっており、固定発生源の影響は少ない地点となっている。一方、松原橋の近隣は住宅が多いものの、八幡山、日比谷と比べると中小事業所も点在している。

(2)測定成分

年度ごとの測定成分を表 1 に示した。測定成分は地点、年度によって異なっているが、5 年間にわたり毎月一回、90 成分~105 成分の測定を行った。このうち 2006、2007 年の国設、八幡山の酸化エチレンとアルデヒドは東京都環境局が測定した有害大気汚染物質モニタリング調査のデータを利用した。

(3)測定方法

試料は全ての成分で 24 時間連続採取を行った。このうち、酸化エチレン、アルデヒド以外の成分はキャニス

ターを用いて採取した。キャニスターで採取した VOC のうちエタン、プロパン、プロピレン、エチレン、アセチレンは水素炎イオン化検出器 (FID) 付ガスクロマトグラフを用いて測定し、上記5成分以外のキャニスターで採取した VOC は、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて一斉分析を行った。酸化エチレン、アルデヒドについては有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹²⁾に準

じて測定した。

3 結果と考察

本稿では主に測定値の年平均値や成分群別の組成の変化、大気中 VOC 濃度から生成される最大の推定オゾン生成濃度について検討した結果を報告する。なお、個々の成分の月別データについては東京都環境局の有

表 1 年度ごとの測定地点、測定成分

成分群	地名名	国設東京(新宿)一般環境大気測定局		環八通り八幡山自動車排出ガス測定局		荒川区南千住一般環境大気測定局		日比谷交差点自動車排出ガス測定局		環七通り松原橋自動車排出ガス測定局						
		測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度	測定年度					
アルカン	イソブタン, n-ブタン, イソペンタン, n-ペンタン, シクロペンタン, 2,2-ジメチルプロパン, 2-メチルペンタン+2,3-ジメチルプロパン, 3-メチルペンタン, n-ヘキサン, メチルシクロペンタン, シクロヘキサン, 2,4-ジメチルペンタン, 3-メチルヘキサン, n-ヘプタン, メチルシクロヘキサン, 2,2,4-トリメチルペンタン, 2,3,4-トリメチルペンタン, 2-メチルヘプタン, 3-メチルヘプタン, n-オクタン, n-ノナン, n-デカン, n-ウンデカン	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07
		○	○	○*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アピルネケン	プロピレン, 1-ブテン, 1,3-ブタジエン, トランス-2-ブテン, シス-2-ブテン, 1-ペンテン, トランス-2-ペンテン, シス-2-ペンテン, 2-メチル-1,3-ブタジエン, 2-メチル-1-ペンテン, α-ピレン, β-ピレン	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07
		○	○	○*	○	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○
芳香族炭化水素	ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, m+p-キシレン, o-キシレン, スチレン, n-プロピルベンゼン, n-ブチルベンゼン, m+p-エチルトルエン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, o-エチルトルエン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,2,3-トリメチルベンゼン, m-エチルトルエン, p-エチルトルエン, 1,1-ジメチルエチレン, 1,1-ジメチルプロピレン, 1,2-ジメチルプロピレン, 1,2-ジメチルブテン, 1,1,2-トリメチルベンゼン, 1,1,1-トリメチルエチレン, 1,1,2-トリメチルプロピレン, 1,1,2-トリメチルブテン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,2-ジメチルブテン, HCFC11, CFCl ₂ , HCFC113, HCFC114, HCFC142b, HCFC22, HCFC123, HCFC141b, HCFC225ca, HCFC225cb, トランス-1,3-ジメチルブテン, 臭化メチル, 塩化メチル, 1,2-ジメチルエチレン, シクロブタン, トリクロエチレン, テトラフルオエチレン	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07
		○	○	○*	○	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○
有機ハロゲン化合物	四塩化炭素, 1,1-ジフルオロエタン, シス-1,2-ジフルオロエチレン, 1,1-ジフルオロエチレン, 1,2-ジフルオロエチレン, p-ジクロロベンゼン, o-ジクロロベンゼン, 1,1,2-トリフルオロエチレン, 1,1,1-トリフルオロエチレン, 1,1,2-トリフルオロエチレン, 1,2,4-トリフルオロベンゼン, 1,2-ジブromエタン, HCFC11, CFCl ₂ , HCFC113, HCFC114, HCFC142b, HCFC22, HCFC123, HCFC141b, HCFC225ca, HCFC225cb, トランス-1,3-ジメチルブテン, 臭化メチル, 塩化メチル, 1,2-ジメチルエチレン, シクロブタン, トリクロエチレン, テトラフルオエチレン	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07
		○	○	○*	○	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○
アルコール	アセトアルデヒド, n-プロパノール, 酢酸エチレン	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07	'03	'04	'05	'06	'07
アルデヒド	アセトアルデヒド, n-プロパノール, 酢酸エチレン	○	○	○*	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○	○
酸	酢酸エチレン, メチルエチルケトン, n-プロピルアルコール, 酢酸ブチル, アセトアルデヒド, n-ブチルアルコール, n-ペンチルアルコール, 酢酸メチル, メチル-tert-ブチルエーテル, n-プロピルアルコール, n-ブチルアルコール	○	○	○*	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○	○
その他	酢酸エチレン, メチルエチルケトン, n-プロピルアルコール, 酢酸ブチル, アセトアルデヒド, n-ブチルアルコール, n-ペンチルアルコール, 酢酸メチル, メチル-tert-ブチルエーテル, n-プロピルアルコール, n-ブチルアルコール	○	○	○*	○	○	○	○	○*	○	○	○	○	○	○	○

* 4月データ欠測
 ** 有害大気汚染物質モニタリングデータ(東京都環境局)を使用
 *** 4月、5月、9月データは欠測
 **** 4月、5月データは欠測

害大気汚染物質モニタリング調査報告書⁸⁾を参照された
い。

(1)VOC105 成分の都内の大気中濃度

図1に2007年度の都内5地点のVOC105成分の大気
の年間平均値と成分群別の構成比を示した。大気中濃度
ではVOC105成分の合計値は概ね道路沿道の方が一般
環境よりも高い値となっており、自動車排出ガスの影響
を受けていることが伺える。個々の地点で見ると、一般
環境の中でも工場・事業所が多い荒川南千住で芳香族炭
化水素やアルコール・エステルが高くなっており、VOC
合計濃度を押し上げている。道路沿道の3地点では日比
谷に比べ、松原橋、八幡山の濃度が高くなっている。測
定局に隣接する道路の交通量は2(1)に示したように日
比谷も他の2地点と同様、非常に交通量の多い地点とな
っている。このため、交通量の差が濃度の差になってい
るとは考えにくい。一方、全交通量に対する貨物車(デ

ィーゼル車)の割合は松原橋>八幡山>日比谷の順に小
さくなっている。村上らはシャシダイナモメータを用い
て測定した自動車排出ガス中のVOCの排出係数(51成
分の合計値)としてディーゼル車はガソリン車の8.8倍
の排出があることを報告している¹³⁾。道路沿道のVOC
濃度は交通量だけでなく、車種構成にも影響され、測定
地点のよって年平均濃度に差が現れていることが考え
られる。

成分群別の濃度を構成比で見ると、一般環境では
アルカンとアルコール・エステルが多く、道路沿道では
アルカンが多くなっている。アルコール・エステルはこ
れまで大気濃度の測定例が少なく、濃度実態が不明であ
ったが、都内の一般環境では30%前後、道路沿道でも
20~30%を占める主要成分であることが明らかになっ
た。

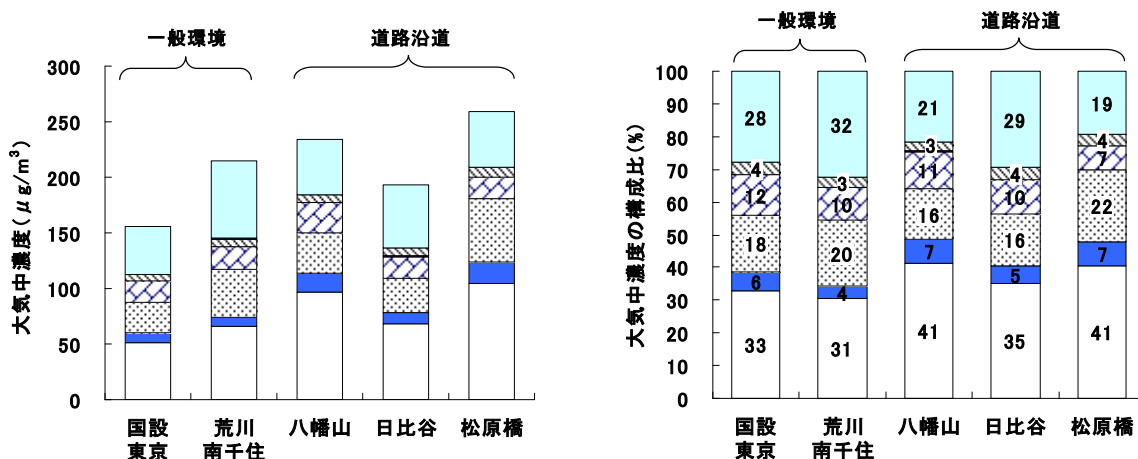


図1 都内5地点における成分群別のVOC大気中濃度と構成比(2007年度)

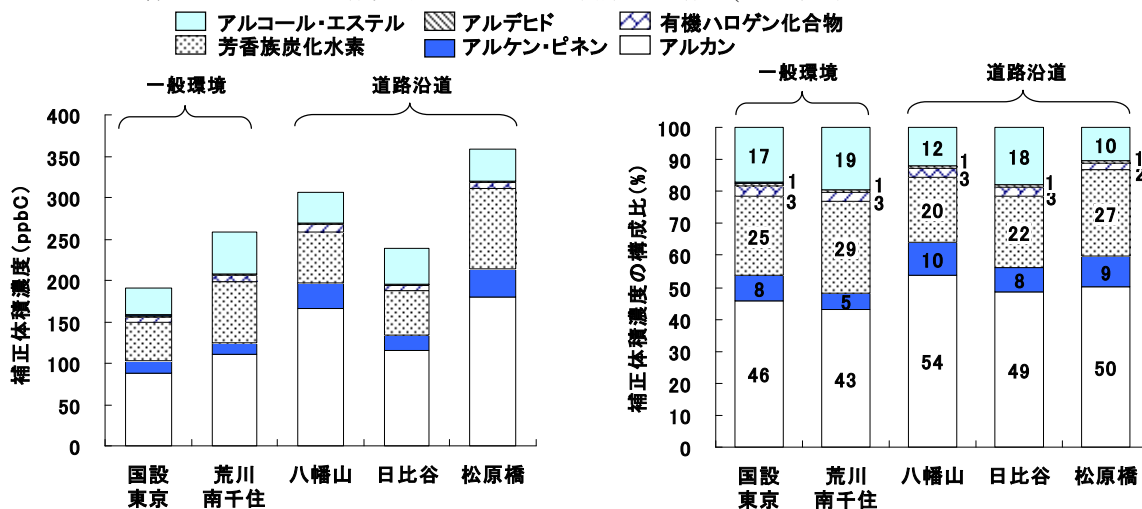


図2 都内5地点における成分群別の補正体積濃度と構成比(2007年度)

(2) VOC105 成分の補正体積濃度と成分群別の構成比

測定した都内5地点のVOC105成分を体積濃度に換算し、さらに、一般的な非メタン炭化水素 (NMHC) 計での各成分の感度¹⁴⁾~¹⁵⁾で補正を行った、補正体積濃度を成分群別に図2に示した。補正体積濃度で見ると、地点別のVOC合計濃度の高低の傾向は先述した大気中濃度(重量濃度)と同一の傾向を示している。しかし、構成比を見ると若干異なっている。大気中濃度と比べ、有機ハロゲン化合物、アルデヒド、アルコール・エステルで構成比が少なくなっており、相対的にアルカン、アルケン、芳香族炭化水素の構成比が多くなっている。これはNMHC計がアルデヒドやアルコール・エステルに対して感度が悪いことと、炭素数が少なく、質量数の大きい有機ハロゲン化合物が補正体積濃度では低くなるのが原因となっている。このことは、現在の常時監視網で測定されているNMHCデータをもとに大気中VOCの実態やトレンドを解析すると、主要成分であるアルコール・エステルを過小評価したり、これらの成分の濃度変化トレンドを捕らえられない可能性があることを示している。特にアルデヒドは体積濃度での寄与はほとんど見られないにも関わらず、後述するように、オゾン生成では重要な成分群であり(図4)、効果的な光化学オキシダント対策やVOC削減効果の検証には常時監視のNMHCデータに加え、個別成分のモニタリングが不可欠であると考えられる。

(3) 大気中VOC濃度の経年変化

2005年度から2007年度にかけてのVOC105成分の濃度変化を図3に示した。図には一般環境の例として荒川南千住を、道路沿道の例として松原橋を示した。3年間の大気中濃度変化では荒川南千住では一定の傾向は認められないが、松原橋では増加傾向を示した。成分群別に見ると、両地点ともアルコール・エステルの寄与が濃度、構成比とも年々増加する傾向を示している。アルコール・エステルの構成比を見ると荒川南千住では24%(2005年度)から32%(2007年度)に増加し、松原橋でも12%(2005年度)から19%(2007年度)に増加している。また、近隣に工場・事業所の多い荒川南千住で芳香族炭化水素の構成比が28%(2005年度)から20%(2007年度)に減少傾向を示している。このことから、固定発生源で芳香族炭化水素の削減が進んだことや、アルコール・エステルへの溶媒転換が進んだ可能性が伺え

る。

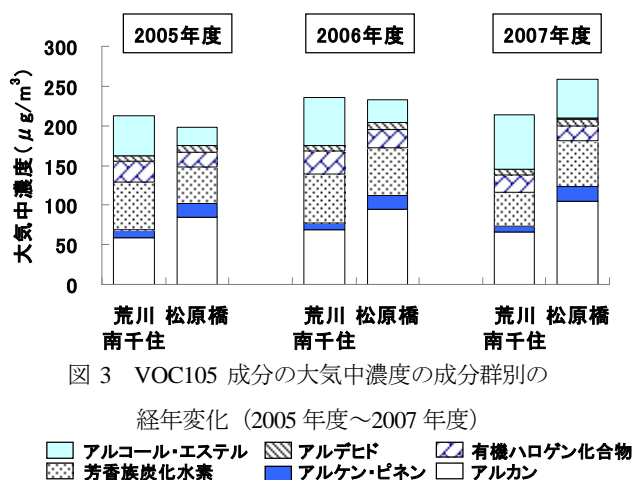


図3 VOC105成分の大気中濃度の成分群別の

経年変化(2005年度~2007年度)

■アルコール・エステル ■芳香族炭化水素 ■アルデヒド ■アルケン・ピネン ■有機ハロゲン化合物 ■アルカン

(4) VOC105成分の最大オゾン生成推計濃度

VOC105成分の2007年度の都内5地点における大気中の最大オゾン生成推計濃度を図4に示した。最大オゾン生成推計濃度を算出するための生成ポテンシャルは、これまでいくつかの係数が提唱されているが、本研究では単位VOC量(g)が生成しうるオゾン量(g)を示す最大オゾン生成能(Maximum Incremental Reactivity: MIR)¹⁶⁾を用いた。個別のVOCに与えられるMIRに、測定されたVOC濃度を乗じることにより年間平均のVOC濃度による潜在的なオゾン生成濃度(生成しうる最大濃度)を算出した。

大気中VOCを最大オゾン生成推計濃度で見た場合も、5地点の濃度傾向は変わらず、国設東京が最も小さく、松原橋が最も大きい値となっている。しかし、その組成は大気中濃度、補正体積濃度とは大きく異なっている。オゾンの生成で見ると、成分群別にはいずれの地点でも芳香族炭化水素が最も大きな寄与を示し、次にアルケン・ピネンとなっている。一方、重量濃度で20~30%の寄与を占めたアルコール・エステルはオゾン生成への寄与は10%前後となっている。

大気中濃度の構成比と比べ、オゾン生成で見るとアルケン・ピネンは約5倍、アルデヒドは約3倍の寄与の増加が見られ、濃度が低くても、光化学オキシダント生成の観点から、これらは重要な成分群であると言える。

(5) 最大オゾン生成推計濃度の経年変化

最大オゾン生成推計濃度の経年変化を図5に示した。荒川南千住は3年間で減少傾向を示し、松原橋では増加傾向を示している。荒川南千住ではMIRの大きい芳香族

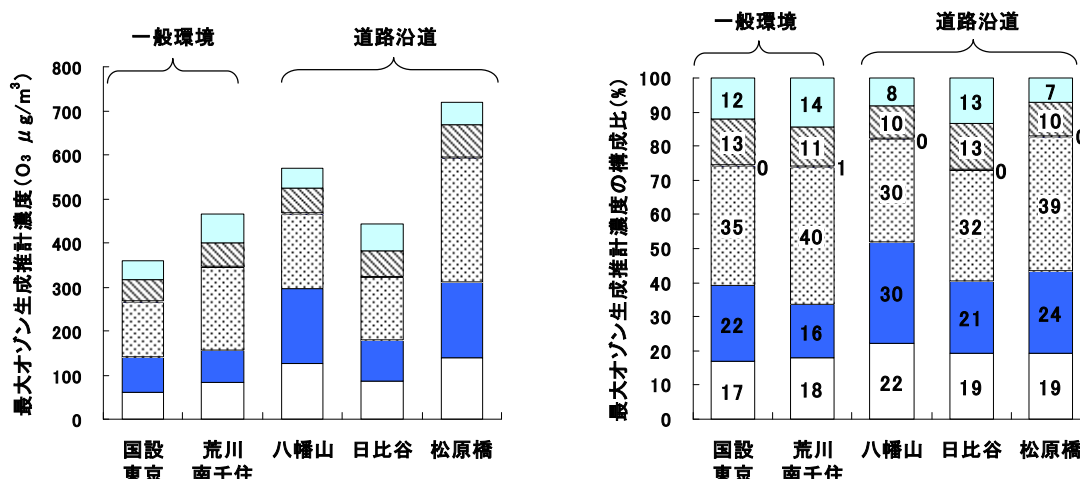


図4 都内5地点における成分群別の最大オゾン生成推計濃度と構成比(2007年度)

アルケン・ピネン
 アルカン
 アルケン・ピネン
 アルカン
 アルカン

炭化水素からアルコール・エステルに濃度組成が変化していることが、最大オゾン生成推計濃度の減少に影響していると考えられる。一方、松原橋ではその構成比は3年間であまり変化しておらず、オゾン生成に寄与するVOC成分が一律に増加していることが示された。自動車排出ガスにはこれらの成分を含む多くのVOCが含まれており^{13),17)~18)}オゾン生成量の増加は、特定の成分を排出する松原橋近隣の固定発生源ではなく、自動車排出ガスの影響を受けている可能性が大きいことが示唆された。

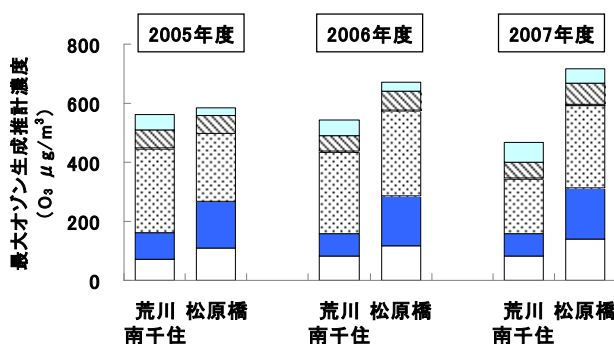


図5 VOC105成分の最大オゾン生成推計濃度の成分群別の経年変化(2005年度~2007年度)

アルケン・ピネン
 アルカン
 アルケン・ピネン
 アルカン

(6) 大気中の主要 VOC 成分の濃度及びオゾン生成への寄与割合

表2に都内5地点のVOC個別成分の組成を上位10成分とその他の成分に分けて示した。いずれの地点でも

上位10成分で全体の5割以上の濃度を占めている。八幡山を除き、トルエンが最も高濃度の成分となっており、その他、ブタン、プロパン、ペンタンなどのアルカンとイソプロピルアルコール、酢酸エチル、アセトンなどアルコール・エステルが上位成分となっている。いずれの地点も上位10成分の構成はほとんど変わらない結果となった。トルエンやブタン、ペンタンは固定発生源と自動車の双方からの排出が考えられるが^{8),19)}、アルコール・エステルは自動車からの排出は報告されておらず、都の環境確保条例に基づく届出²⁰⁾や環境省の調査²¹⁾からは固定発生源からの排出量が多いことが報告されている。総じて固定発生源からの排出がVOC大気中濃度に大きく影響していると考えられる。

一方、最大オゾン生成推計濃度について個別成分を見ると、全ての地点で大気中濃度の高いトルエンの寄与が最も大きい。2位以下の組成は大気中濃度と大きく異なっている。オゾン生成量ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピレン、m+p-キシレン、1-ブテン、エチレン等が主要な成分となっている。このうち、m+p-キシレンについては固定発生源からの排出が多いことがPRTRデータや環境省の調査では推計されているが、その他の成分は固定発生源からの推計排出量は非常に少ないか、推計されていない。一方、自動車のうち、特にディーゼル車からはこれらの成分が高濃度で排出されることが報告されている^{13)~17)}。環境モニタリングデータからオゾン生成への寄与を推計すると、自動車排出ガスの寄与は無視できず、むしろ固定発生源よりも、

表2 都内5地点におけるVOC主要成分の大気中濃度とオゾンの生成への寄与割合(2007年度)

大気中濃度の寄与割合										
順位	国設東京 (一般環境)		荒川南千住 (一般環境)		八幡山 (道路沿道)		日比谷 (道路沿道)		松原橋 (道路沿道)	
	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)
1	トルエン	10.1	トルエン	14.7	ブタン	8.7	トルエン	8.7	トルエン	10.3
2	酢酸エチル	7.1	酢酸エチル	12.2	トルエン	8.3	イソプロピルアルコール	8.7	ブタン	6.5
3	アセトン	6.7	イソプロピルアルコール	9.7	イソプロピルアルコール	7.8	ブタン	7.9	イソヘキサン	5.4
4	ブタン	6.5	ブタン	5.3	イソヘキサン	5.3	アセトン	6.8	イソプロピルアルコール	5.0
5	イソプロピルアルコール	6.1	プロパン	4.0	酢酸エチル	4.6	酢酸エチル	6.6	酢酸エチル	4.8
6	プロパン	5.6	メチルエチルケトン	3.5	n-ヘキサン	4.6	イソブタン	4.3	アセトン	4.3
7	メチルエチルケトン	5.3	アセトン	3.3	イソブタン	4.4	プロパン	4.2	n-ヘキサン	4.3
8	n-ヘキサン	3.4	イソブタン	2.8	プロパン	4.2	n-ヘキサン	3.7	イソブタン	3.5
9	イソブタン	3.3	n-ヘキサン	2.6	アセトン	3.4	メチルエチルケトン	3.5	プロパン	3.4
10	イソヘキサン	3.0	イソヘキサン	2.5	n-ヘキサン	3.2	イソヘキサン	3.4	m+p-キシレン	2.8
	その他	42.9	その他	39.3	その他	45.5	その他	42.2	その他	49.8

オゾン生成量の寄与割合										
順位	国設東京 (一般環境)		荒川南千住 (一般環境)		八幡山 (道路沿道)		日比谷 (道路沿道)		松原橋 (道路沿道)	
	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)	成分名	寄与割合 (%)
1	トルエン	17.0	トルエン	26.8	トルエン	13.4	トルエン	15.0	トルエン	14.7
2	ホルムアルデヒド	7.3	ホルムアルデヒド	6.4	1-ブテン	5.9	ホルムアルデヒド	7.3	m+p-キシレン	7.4
3	プロピレン	6.7	アセトアルデヒド	5.1	ホルムアルデヒド	5.7	プロピレン	6.0	ホルムアルデヒド	5.9
4	m+p-キシレン	6.3	プロピレン	4.9	プロピレン	5.5	アセトアルデヒド	5.9	プロピレン	5.7
5	アセトアルデヒド	6.0	m+p-キシレン	4.5	m+p-キシレン	5.0	m+p-キシレン	5.6	1-ブテン	5.3
6	1-ブテン	4.3	酢酸エチル	3.6	ブタン	4.7	ブタン	4.6	1,2,4-トリメチルベンゼン	4.2
7	エチレン	4.2	1-ブテン	3.4	シス-2-ブテン	4.2	1-ブテン	4.6	アセトアルデヒド	4.1
8	ブタン	3.6	ブタン	3.2	エチレン	3.9	エチレン	4.1	エチレン	3.8
9	メチルエチルケトン	3.3	イソプロピルアルコール	3.2	アセトアルデヒド	3.9	メチルイソブチルケトン	2.8	イソヘキサン	3.3
10	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.5	エチレン	2.6	トランス-2-ブテン	3.7	イソプロピルアルコール	2.7	m+p-エチルトルエン	3.2
	その他	38.7	その他	36.4	その他	44.1	その他	41.4	その他	42.3

その影響は大きいことが示唆された。

ただし、荒川南千住では上位10成分の中に酢酸エチル、イソプロピルアルコールが含まれ、最大オゾン生成推計濃度の合計の6.8%を占めている。今後、他の成分からアルコール・エステルへの溶媒転換がさらに進むことも予想され、光化学オキシダント対策を進める上で、これら成分を含めて、大気中濃度の変化に注意を払っていく必要があると思われる。

4 まとめ

本研究ではアルコール・エステル等の含酸素化合物を含む多成分の大気中のVOCを継続的にモニタリングした結果に基づき、成分群別の構成比等の検討を行った。その結果、含酸素化合物は大気中の主要な成分群であり、かつ、近年増加傾向にあることが明らかになった。また、NMHC計の感度による補正を行った補正体積濃度の成分群別の構成比から、NMHC計はアルコール・エステルやアルデヒド等、重要なVOC成分のトレンドを捉えていない可能性が示された。一方、最大オゾン生成推計濃度を算出した結果では、個々のVOC成分によるオゾン生成への寄与割合は大気中濃度の寄与割合とは大きく異なっており、排出量の多いVOC成分を中心とした排出削減対策だけでは、光化学オキシダント対策として

不十分な可能性も示唆された。また、排出量の多い固定発生源対策に加え、自動車排出ガス対策もさらに推進していく必要があることが示された。

なお、本研究で行ったオゾン生成の試算は既存のMIR値を用いたが、今後は、化学反応モデル等を用いたシミュレーションを行って、各成分のオゾン生成に対する寄与を算出し、効果的な排出削減対策を検討していくことも必要である。

本研究の一部は環境省委託業務として実施した。

引用文献

- 1) Atkinson R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmospheric Environment 34, 2063-2101 (2000)
- 2) Finlayson B.J. et al.: Photochemistry of the polluted troposphere, Science 192, 111-119 (1976)
- 3) Wakamatsu, S. et al.: Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas, Atmospheric Environment 30, 715-721 (1996)
- 4) 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
- 5) Sweet, C.W. et al.: Vermette, S.J., xToxic volatile organic

- compounds in urban air in Illinois, Environmental Science and Technology 26, 165-173 (1992)
- 6) Yamamoto, N. et al.: Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system., Atmospheric Environment 34, 4441-4446 (2000)
- 7) Durana, N. et al.: Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in urban area: Main results and concentration of non-traffic sources, Atmospheric Environment 40, 2860-2872 (2006)
- 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 18 年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書
- 9) Morikawa, T. et al.: C₂-C₅ hydrocarbon concentrations in central Osaka, Atmospheric Environment 32, 2007-2016. (1998)
- 10) Hoshi J. et al.: Determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Canister Collection-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Analytical Sciences, 23, 987-992 (2007)
- 11) 国土交通省：関東地方整備局東京国道工事事務所道路行政評価サイト http://www.ktr.mlit.go.jp/toukoku/06michi_kihon/ir/index.htm
- 12) 環境庁大気規制課編：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，東京(1997)
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会：揮発性有機化合物 (VOC) の測定方法等について，平成 17 年 3 月
- 16) Carter, W., P., L.: Chemical mechanism for VOC reactivity assessment, California Air Resources Board SAPRC-99 (2000)
- 17) 星純也ら：自動車トンネルを利用した排出ガス調査 (Ⅲ)，東京都環境科学研究所年報, pp.12-19 (2002)
- 18) Hsu, Y.C. et al.: Tunnel study of on-road vehicle emissions and the photochemical potential in Taiwan, Chemosphere 42, 227-234 (2001)
- 19) 環境省：平成 18 年度 PRTR データの概要～課が k 物質の排出量・移動量の集計結果～，平成 20 年 2 月 <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>
- 20) 東京都環境局：事業者からの化学物質の環境への排出について (平成 18 年度適正管理化学物質使用量等の集計結果)，平成 20 年 2 月 <http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/tekisei/18joureitop.htm>
- 21) 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，平成 19 年 3 月