

資料

0x及びPM_{2.5}生成に寄与する揮発性有機化合物 (VOC) の高時間分解能調査

梶原佑介・力寿雄・馬場義輝・山村由貴・中川修平・濱村研吾

0x及びPM_{2.5}生成に寄与するVOCの実態を把握するため、86成分のVOCを高時間分解能で調査した。VOCによる0x生成能を評価した結果、0x生成への寄与はtolueneが12~22%を占めた。また、isopreneが夏季に高い傾向を示した。時間帯別の調査では、VOCは3時及び13時に極小値を示した。

[キーワード: VOC、0x、PM_{2.5}、高時間分解能、MIR]

1 はじめに

現在、我が国の大気汚染物質の中で環境基準の達成率が低い項目は光化学オキシダント(0x)、次いでPM_{2.5}となっている。2015年度の環境基準達成局(一般局)はそれぞれ、0%、74.5%にとどまっております¹⁾、大気環境行政にとって喫緊の課題となっている。0x及びPM_{2.5}の前駆物質としては揮発性有機化合物(VOC)が挙げられるが、VOCの成分組成の実態、大気中での反応経路など未解明な部分も多い。また、大気シュミレーションモデルを使って環境改善効果を事前に評価し、大気環境政策を策定する上で必要不可欠な情報を得るためにも、VOCの実態把握は重要な課題となっている²⁾。本研究では、VOCを高時間分解能で調査することで、0x及びPM_{2.5}生成に寄与するVOCの実態を把握することを目的とした。

2 方法

2・1 調査地点及び調査期間

調査地点は福岡県保健環境研究所の敷地内とし、約40mにわたってPTFEチューブを繋ぎ、連続サンプリングユニットを有した自動濃縮導入システム(ACS-2100, ジーエルサイエンス株式会社製)により、大気試料を2時間間隔で採取し、自動濃縮した後、ガスクロマトグラフィー質量分析装置(QP2010-Ultra, 株式会社島津製作所製)で測定した。測定条件は有害大気汚染物質測定マニュアルに準拠した。

VOCの調査期間は、2016年度はPM_{2.5}成分測定の試料捕集期間内の各季節1週間とした(5/7-5/13, 7/23-7/29, 10/27-11/2, 1/21-1/27)。2017年度は大気汚染(0x及びPM_{2.5})が高濃度と予報された時に適宜サンプリングを行った(4~9月)。2018年度はPM_{2.5}成分測定の試料捕集期間内の春季1週間とした(5/14-5/20)。調査期間中の太宰府一般環境大気測定局の0x及びPM_{2.5}の最大値及び平均値を表1に示す。

2・2 調査項目

VOC対象成分としては、0xの生成に寄与する炭化水素類として米国環境保護庁(EPA)のモニタリングステーションで測定されている成分に加え、有害大気汚染物質モニタリング調査の対象成分を含む全86成分とした。

標準ガスは、住友精化株式会社製のHAPs-J44及びPAMS-J58を用い、「飽和炭化水素(アルカン)類」26成分、「不飽和炭化水素(アルケン)類」11成分、「芳香族炭化水素類」16成分、有機塩素系炭化水素類等を含む「その他」33成分として分類した。

0x、PM_{2.5}は太宰府局の常時監視データを用いた。なお、各VOCの0x生成能を評価するため、解析には最大オゾン生成能; Maximum Incremental Reactivity(MIR)を用いた³⁾。MIRとは、各VOC成分が大気中に放出された場合に増加するオゾン生成量を種々の条件下で求めた最大生成効率を示すものである。

表1 調査期間中の0x及びPM_{2.5}の最大値及び平均値

	2016年度								2017年度		2018年度		
	春季 (3-5月)	VOC 採取期間 (5/7-5/13) (n=84)	夏季 (6-8月)	VOC 採取期間 (7/23-7/29) (n=84)	秋季 (9-11月)	VOC 採取期間 (10/27-11/2) (n=83)	冬季 (12-2月)	VOC 採取期間 (1/21-1/27) (n=84)	春季~秋季 (4-9月)	VOC 採取期間 (適宜) (n=325)	春季 (3-5月)	VOC 採取期間 (5/14-5/20) (n=84)	
0x (ppb)	最大値	109	69	103	69	85	48	60	45	100	98	98	88
	平均値	38	39	31	27	22	21	23	25	36	38	38	38
PM _{2.5} (μg/m ³)	最大値	67	44	41	33	49	23	59	58	81	63	61	37
	平均値	20	15	15	18	15	11	16	16	15	20	18	19

3 結果及び考察

3・1 調査期間別のVOC成分濃度

調査期間別の各VOC成分濃度（中央値）を表2に示す。

表2に示すとおり、2016年度は2017年度及び2018年度に比較してVOC濃度が全体的に高かった。調査期間による濃度差が特に大きかった成分としては、styrene、1-butene及びcyclopentaneであった。styreneは、ポリスチレン樹脂・ABS樹脂・合成ゴム・塗料樹脂のほか自動車排ガス

中にも含まれる⁴⁾。1-buteneは、ブタジエン原料・燃料（液化石油ガス成分）のほか自動車排ガス中にも含まれる⁵⁾。cyclopentaneは、セルロースエーテル用溶剤・樹脂発泡剤のほか自動車排ガス中にも含まれる⁶⁾。2016年度は当該調査地点の隣接地で体育館の建設が行われていたこともありその影響も示唆されたが、VOC発生源の推定にはさらなるデータの蓄積とともに、詳細な解析を行う必要がある。

表2 調査期間別の各VOC成分濃度（中央値） 単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	成分名	MIR	2016年度				2017年度	2018年度
			春季 (n=84)	夏季 (n=84)	秋季 (n=83)	冬季 (n=84)	春季～秋季 (n=325)	春季 (n=84)
Alkanes	isobutane	1.23	1.66	1.95	2.27	2.00	0.81	0.88
	n-butane	1.15	2.31	2.99	3.19	2.64	1.23	1.27
	isopentane	1.45	1.65	2.91	2.31	1.89	1.20	1.46
	n-pentane	1.31	0.71	0.91	0.90	0.69	0.48	0.61
	2,2-dimethyl butane	1.17	0.08	0.09	0.09	0.08	0.05	0.05
	2,3-dimethyl butane	0.97	0.16	0.22	0.25	0.17	0.09	0.09
	2-methyl pentane	1.50	0.87	0.96	0.78	0.61	0.39	0.44
	cyclopentane	2.39	0.25	0.33	0.06	0.05	0.04	0.04
	3-methyl pentane	1.80	0.54	0.66	0.58	0.44	0.32	0.37
	n-hexane	1.24	3.12	2.91	3.07	9.90	0.66	1.15
	2,4-dimethyl pentane	1.55	0.05	0.06	0.19	0.14	0.08	0.09
	methyl cyclopentane	2.19	0.35	0.40	0.39	0.38	0.17	0.20
	2-methyl hexane	1.19	0.09	0.21	0.25	0.18	0.10	0.10
	cyclohexane	1.25	0.28	0.23	0.26	0.26	0.10	0.13
	2,3-dimethyl pentane	1.34	0.09	0.09	0.08	0.06	0.04	0.03
	3-methyl hexane	1.61	0.20	0.21	0.28	0.20	0.11	0.11
	2,2,4-trimethyl pentane	1.26	0.11	0.12	0.22	0.07	0.05	0.05
	n-heptane	1.07	0.25	0.23	0.29	0.22	0.12	0.12
	methyl cyclohexane	1.70	0.28	0.32	0.35	0.25	0.12	0.12
	2,3,4-trimethyl pentane	1.03	0.07	0.05	0.09	0.05	0.03	0.03
2-methyl heptane	1.07	0.07	0.05	0.11	0.06	0.05	0.03	
3-methyl heptane	1.24	0.07	0.06	0.07	0.06	0.03	0.03	
n-octane	0.90	0.08	0.07	0.08	0.06	0.03	0.03	
n-nonane	0.78	0.29	0.22	0.42	0.28	0.19	0.23	
n-decane	0.68	0.42	0.33	0.47	0.27	0.19	0.21	
n-undecane	0.61	0.32	0.22	0.24	0.08	0.14	0.14	
Alkenes	1,3-butadiene	12.61	0.04	0.04	0.06	0.06	0.03	0.02
	1-butene	9.73	2.78	4.61	2.38	3.58	0.47	0.27
	trans-2-butene	15.16	0.07	0.06	0.10	0.07	0.03	0.05
	cis-2-butene	14.24	0.14	0.19	0.10	0.07	0.03	0.05
	1-pentene	7.21	0.07	0.07	0.08	0.04	0.03	0.05
	trans-2-pentene	10.56	0.09	0.08	0.13	0.07	0.05	0.05
	cis-2-pentene	10.38	0.05	0.04	0.07	0.03	0.02	0.02
	isoprene	10.61	0.11	0.78	0.12	0.06	0.14	0.12
	2-methyl-1-pentene	5.26	0.11	0.12	0.11	0.09	0.03	0.03
	alpha-pinene	4.51	0.13	0.26	0.21	0.05	0.10	0.13
beta-pinene	3.52	0.07	0.15	0.09	0.02	0.03	0.15	
Aromatic Hydrocarbons	benzene	0.72	0.74	0.44	0.88	0.76	0.54	0.55
	toluene	4.00	3.94	4.08	4.50	2.82	1.87	2.22
	ethyl benzene	3.04	0.93	0.79	0.88	0.49	0.44	0.53
	m,p-xylene	7.80	0.77	0.63	0.82	0.59	0.34	0.35
	o-xylene	7.64	0.31	0.26	0.30	0.19	0.12	0.13
	styrene	1.73	1.14	2.04	0.64	0.25	0.06	0.05
	p-ethyl toluene	4.44	0.14	0.10	0.13	0.08	0.05	0.05
	1,3,5-trimethyl benzene	11.76	0.19	0.14	0.17	0.10	0.06	0.06
	1,2,4-trimethyl benzene	8.87	0.70	0.49	0.62	0.34	0.23	0.26
	isopropyl benzene	2.52	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
	n-propyl benzene	2.03	0.10	0.08	0.10	0.06	0.05	0.04
	m-ethyl toluene	7.39	0.34	0.27	0.41	0.21	0.16	0.15
	o-ethyl toluene	5.59	0.16	0.13	0.17	0.09	0.07	0.06
	1,2,3-trimethyl benzene	11.97	0.17	0.13	0.18	0.09	0.07	0.06
	m-diethyl benzene	7.10	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01
p-diethyl benzene	4.43	0.15	0.11	0.14	0.11	0.06	0.05	

表2 調査期間別の各 VOC 成分濃度（中央値） つづき 単位：μg/m³

分類	成分名	MIR	2016年度				2017年度	2018年度
			春季 (n=84)	夏季 (n=84)	秋季 (n=83)	冬季 (n=84)	春季～秋季 (n=325)	春季 (n=84)
	dichlorodifluoromethane(F-12)	-	2.97	3.00	2.75	3.07	3.17	2.91
	Tetrafluorodichloroethane(F-114)	-	0.12	0.12	0.14	0.12	0.13	0.12
	methyl chloride	0.038	1.62	1.32	1.30	1.14	1.44	1.35
	vinyl chloride	2.83	0.01	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00
	methyl bromide	0.019	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06	0.06
	ethyl chloride	0.29	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.05
	Trichlorofluoromethane(F-11)	-	1.59	1.74	1.50	1.71	1.70	2.11
	1,2,2-Trichlorotrifluoroethane(F-113)	-	0.57	0.54	0.58	0.50	0.48	0.59
	1,1-dichloroethene	1.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3-chloropropene	12.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	dichloromethane	0.041	1.66	1.13	5.50	10.93	0.95	1.08
	acrylonitrile	2.24	0.05	0.06	0.03	0.03	0.01	0.01
	1,1-dichloroethane	0.069	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
	cis-1,2-dichloroethene	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	chloroform	0.022	0.21	0.16	0.21	0.14	0.21	0.23
Other	1,1,1-trichloroethane	0.0049	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
Organic	carbon tetrachloride	0	0.73	0.67	0.63	0.55	0.62	0.60
Compounds	1,2-dichloroethane	0.21	0.19	0.06	0.10	0.13	0.25	0.53
	trichloroethylene	0.64	0.04	0.02	0.05	0.03	0.01	0.02
	1,2-dichloropropane	0.29	0.12	0.02	0.08	0.05	0.11	0.14
	cis-1,3-dichloropropene	3.70	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
	trans-1,3-dichloropropene	5.03	0.00	0.02	0.08	0.00	0.01	0.01
	1,1,2-trichloroethane	0.086	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	tetrachloroethylene	0.031	0.07	0.03	0.05	0.03	0.04	0.04
	1,2-dibromoethane	0.102	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	monochlorobenzene	0.320	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	1,1,2,2-tetrachloroethane	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	m-dichlorobenzene	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	p-dichlorobenzene	0.178	0.46	0.60	0.34	0.06	0.27	0.26
	benzylchloride	-	0.03	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
	o-dichlorobenzene	0.178	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
	1,2,4-trichlorobenzene	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	hexachloro-1,3-butadiene	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

3・2 季節別のVOC分類濃度

1年を通して調査した2016年度のVOCについて、VOC成分の総量（以下、「TVOC」という。）及び各MIR値で補正したOx生成能の総量（以下、「Ox-TVOC」という。）の季節別のVOC分類濃度を図1に示す。なお、MIR値は表2に示すとおり、概ね、「アルケン類」、「芳香族炭化水素類」、「アルカン類」、「その他」の順に高く、「その他」に分類された成分は非常に低い値である。

TVOCとしては冬季が50 μg/m³と最も高かったが、Ox-TVOCとしては冬季が96 μgO₃/m³と最も低かった。これは、冬季においてOx生成能（MIR値）が比較的高い芳香族炭化水素類の濃度が低かったためである。一方、夏季はMIR値の高いアルケン類の割合が高かったためOx-TVOCとしては125 μgO₃/m³と最も高くなった。

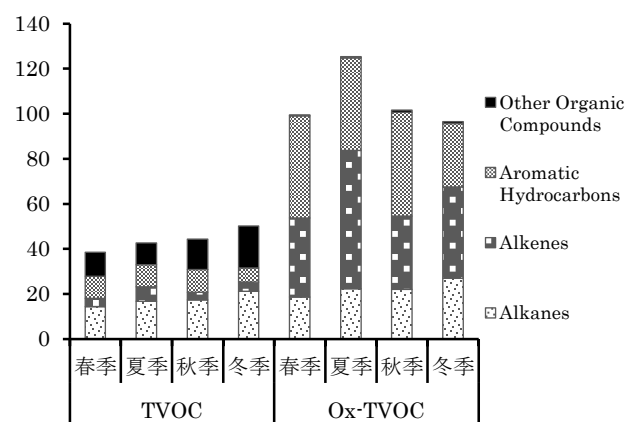


図1 季節別のVOC分類濃度（μg/m³, μgO₃/m³）

3・3 調査時間帯別のVOC分類濃度

全調査検体 (n=744) について、Ox-TVOCの調査時間帯別のVOC分類濃度とOx濃度との関係を図2に示す。Oxは13時～15時に最大値、7時に最小値を示した。Ox-TVOCは3時及び13時に極小値を示した。13時は日射量のピーク時間帯であり、Ox生成の光化学反応にVOCが消費されていることが示唆された。

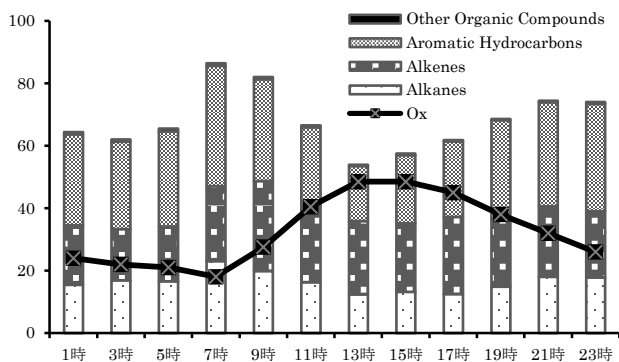


図2 Ox-TVOCの調査時間帯別のVOC分類濃度 (µgO₃/m³) とOx濃度 (ppb) との関係

3・4 調査期間別のVOCの主要成分

TVOCの調査期間別の主要成分 (上位6成分) を図3に、Ox-TVOCの調査期間別の主要成分 (上位6成分) を図4に示す。

TVOCでは冬季に、dichloromethane及びn-hexaneの割合が他の季節に比較して2倍以上高かった。

Ox-TVOCでは全調査期間でtolueneの割合が12～22%を占めた。夏季においては、生物起源揮発性有機化合物 (Biogenic Volatile Organic Compound; BVOC) の一つであるisopreneの割合が7%と他の季節に比べて特にかかった。isopreneを含むBVOCは非常に反応性に富むことから⁷⁾、観測した時点では既に減少している可能性もあるので、Ox生成に関与しているVOCとして注視していく必要がある。

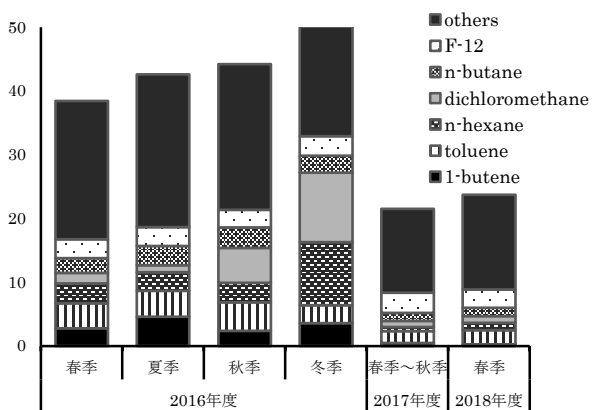


図3 TVOCの調査期間別の主要成分 (µg/m³)

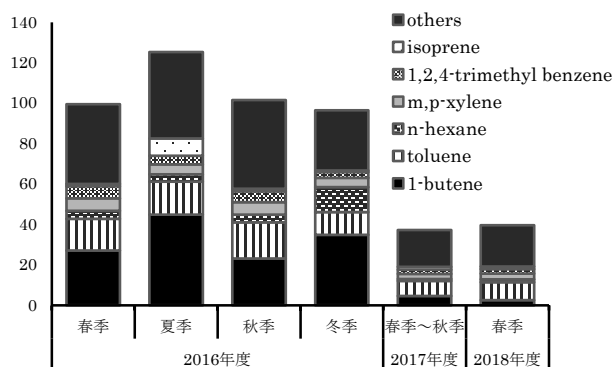


図4 Ox-TVOCの調査期間別の主要成分 (µgO₃/m³)

4 まとめ

VOCを2時間毎という高時間分解能で調査し、成分によっては季節的な特徴がみられた。また、時間帯別でVOC濃度に変化がみられた。今後は、VOCの発生源寄与解析や、VOCのOx及びPM_{2.5}生成への寄与の推定などを行っていく予定である。

文献

- 1) 環境省：2015年度大気汚染状況 http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h27/full_h27.pdf
- 2) 大原利眞：大気汚染の排出インベントリとモデリング, 大気環境学会誌, 52(3), A67-A71, 2017.
- 3) William P. L. Carter : Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications, Revised Final Report to the California Air Resources Board, 2012, <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/>
- 4) 製品評価技術基盤機構：スレン, https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_100-42-5.html
- 5) 製品評価技術基盤機構：1-フテン, https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_106-98-9.html
- 6) 製品評価技術基盤機構：シクロペンタン, https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_287-92-3.html
- 7) 谷 晃：大気環境と植物の揮発性有機化合物放出, 大気環境学会誌, 51(4), A51-A56, 2016.