

光化学オキシダント（Ox）対策に向けた県内大気中の揮発性有機化合物（VOC）調査

環境衛生科学研究所 ○結城茜、杉山優雅、渡邊崇之、小田祐一、金子亜由美、矢嶋雅、太田良和弘
工業技術研究所浜松工業技術支援センター 山口智久

1 目的

大気中の汚染物質である光化学オキシダント（Ox）は、大気中の揮発性有機化合物（VOC）、窒素酸化物（NOx）等が光化学反応することで発生し、ヒトへの健康被害を引き起こすおそれがある。原因物質であるVOC及びNOx対策が行われているにもかかわらず、Oxは全国的に環境基準達成率が極めて低い水準に止まっており、効率的なOx対策が必要となっている。

効率的なOx対策に向け、これまで当所ではVOC又はNOxのいずれがOx主要因なのか県内7地点の大気常時監視データで検証し、いずれもNOx及びVOC（非メタン炭化水素による評価）の両者が要因となる遷移領域及びそれに近接しており、Ox対策としてVOC及びNOx両者の対策の必要性が示唆された¹⁾。特にVOCは物質ごとに反応性が異なるため、Ox生成寄与の大きいVOCの優先的な対策が求められる。県内大気中のOx生成寄与の大きいVOC物質は不明であったため、本研究にて県内大気中の主要なVOCの実態を調査した。

2 調査方法

2.1 県内大気中のVOC実測調査

県内大気を採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）にてVOCを測定した。調査期間は2021年9月～2022年8月、大気採取は毎月1回実施した。調査地点の位置を図1に示す。一般環境として磐田市役所（以下、磐田）、袋井市役所（以下、袋井）、掛川市役所（以下、掛川）、島田市役所（以下、島田）、富士市鷹岡小学校（以下、富士）の5地点、沿道として自動車排出ガス三島測定局（以下、三島）1地点とした。

大気採取及びVOC測定は、「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（平成31年3月 環境省水・大気環境局大気環境課）」に基づき行った。6Lのステンレス容器（キャニスター）を用い、減圧採取法により一定流量で24時間大気試料を

採取し、純窒素で加圧後、キャニスター試料濃縮装置で濃縮し、GC/MSにてVOCを測定した。混合標準ガスとして住友精化製HAPs-J44+炭化水素7成分（イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、デカン、ウンデカン、c-2-ブテン）を用いてVOCを定性及び定量した。

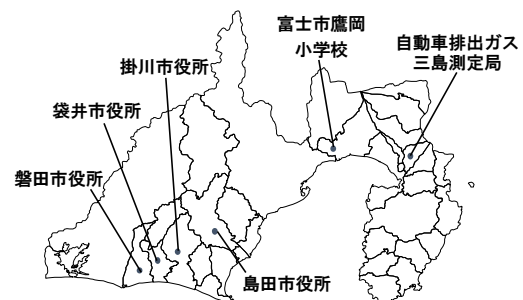


図1 調査地点

2.2 VOCのオゾン生成ポテンシャルの試算

2.1の調査により得られた県内大気中のVOC各物質濃度に各物質の最大オゾン生成効率（Maximum Incremental Reactivity: MIR）²⁾を乗じて、VOC各物質のオゾン生成ポテンシャルを試算した。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様々な条件下で求めた最大生成効率を示すものである。

3 結果及び考察

3.1 県内大気中のVOC実測調査

混合標準ガスを用いて定性及び定量可能な物質を検討した結果、定性及び定量可能な物質は48物質であったため、調査対象物質は表1に示す48物質とした。m-キシレン及びp-キシレンは分析にて分離できなかったため、まとめて1物質とした。VOC48物質の分析条件を表2に示す。県内6地点で月1回調査した大気中濃度を図2に示す。全調査地点で調査物質濃度に占めるアルカン類及び芳香族炭化水素類の割合が大きく、特に富士では芳香族炭化水素類の割合が大きいことが分かった（図2）。

表1 調査対象物質

分類	No	物質名	MIR
アルカン類	1	イソブタン	1.23
	2	ブタン	1.15
	3	ペンタン	1.31
	4	ヘキサン	1.24
	5	デカン	0.68
	6	ウンデカン	0.61
アルケン類	7	1,3-ブタジエン	12.61
	8	c-2-ブテン	14.24
芳香族炭化水素類	9	ベンゼン	0.72
	10	トルエン	4.00
	11	エチルベンゼン	3.04
	12	m,p-キシレン*	7.795
	13	o-キシレン	7.64
	14	スチレン	1.73
	15	4-エチルトルエン	4.44
	16	1,3,5-トリメチルベンゼン	11.76
	17	1,2,4-トリメチルベンゼン	8.87
	その他	18	クロロメタン
19		ビニルクロライド	2.83
20		エチルクロライド	0.29
21		1,1-ジクロロエチレン	1.79
22		3-クロロ-1-プロペン	12.22
23		ジクロロメタン	0.041
24		アクリロニトリル	2.24
25		1,1-ジクロロエタン	0.069
26		c-1,2-ジクロロエチレン	1.7
27		クロロホルム	0.022
28		1,1,1-トリクロロエタン	0.0049
29		テトラクロロメタン	0
30		1,2-ジクロロエタン	0.21
31		トリクロロエチレン	0.64
32		1,2-ジクロロプロパン	0.29
33		c-1,3-ジクロロプロペン	3.7
34		t-1,3-ジクロロプロペン	5.03
35		1,1,2-トリクロロエタン	0.086
36		テトラクロロエチレン	0.031
37		1,2-ジプロモエタン	0.102
38		モノクロロベンゼン	0.32
39		1,4-ジクロロベンゼン	0.178
40		1,2-ジクロロベンゼン	0.178
41		フロン-12	-
42		フロン-114	-
43		フロン-11	-
44		1,1,2,2-テトラクロロエタン	-
45		1,3-ジクロロベンゼン	-
46		ベンジルクロライド	-
47		1,2,4-トリクロロベンゼン	-
48	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	-	

* m-キシレン及びp-キシレンは分析にて分離できなかったため、まとめて1物質とした。

表2 VOC測定条件

測定条件	
濃縮装置	CC2110 ジーエルサイエンス (株)
濃縮量	200mL
GC/MS	GCMS-QP2020NX (株) 島津製作所
カラム	Rtx-624 0.25mm×60m、1.4μm
カラム昇温条件	40°C (5min) → 3.5°C/min → 60°C → 6°C/min → 120°C → 16°C/min → 200°C (12min)
インターフェース温度	210°C
キャリアガス	ヘリウム
検出法	SIM法

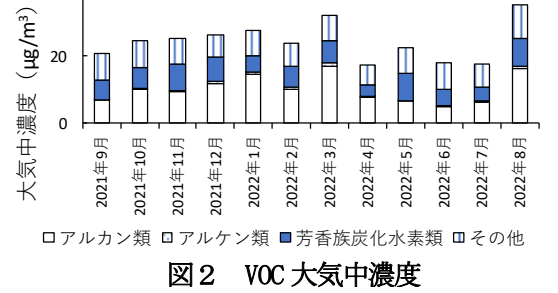
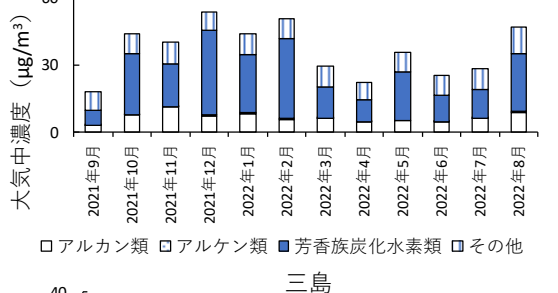
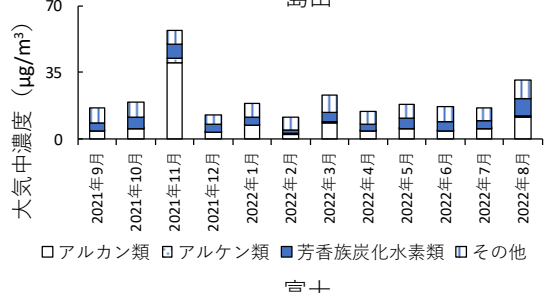
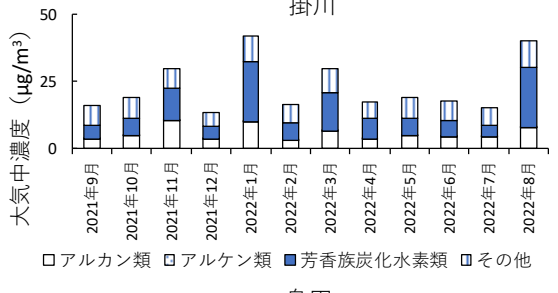
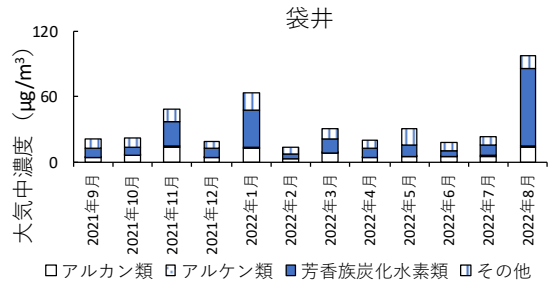
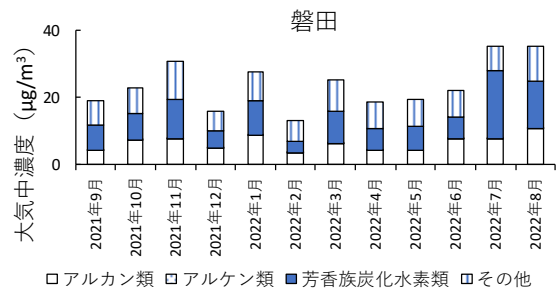


図2 VOC大気中濃度

3. 2 VOCのオゾン生成ポテンシャルの試算

3. 1の調査対象物質48物質のうち、MIRが示されている40物質(表1のNo 1~40)について、各物質濃度に各物質のMIRを乗じて、VOCの各物質のオゾン生成ポテンシャルを試算した。m-キシレン及びp-キシレンのMIRの平均値をm, p-キシレンのMIRとした。大気中のVOC年平均濃度及び構成比、試算したオゾン生成ポテンシャル年平均値及び構成比を図3に示す。全調査地点でトルエン(表1のNo 10)のオゾン生成ポテンシャル年平均値がVOC40物質中で最も高く、Ox生成への寄与が最も大きいことが示唆された(図3)。また、エチルベンゼン(表1のNo 11)、m, p-キシレン(表1のNo 12)、o-キシレン(表1のNo 13)、1,3,5-トリメチルベンゼン(表1のNo 16)及び1,2,4-トリメチルベンゼン(表1のNo 17)等の芳香族炭化水素類についても、県内におけるオゾン生成ポテンシャル年平均値の構成比が大きく、Ox生成への寄与が大きいことが示唆された(図3)。島田及び三島ではc-2-ブテン(表1のNo 8)のオゾン生成ポテンシャル年平均値の構成比が他の4調査地点よりも大きく、他の4調査地点よりもOx生成への寄与が大きいことが示唆された(図3)。島田及び三島では大気中のc-2-ブテン(表1のNo 8)の年平均濃度構成比よりもオゾン生成ポテンシャル年平均値の構成比が大きく、大気中濃度の高いVOC排出対策だけではOx対策として不十分である可能性が示唆された(図3)。

4 まとめ

調査により得られたVOC40物質の各大気中年平均濃度を用いて、各物質のオゾン生成ポテンシャルを試算した結果、全調査地点でトルエンのオゾン生成ポテンシャル年平均値がVOC40物質中で最も高く、トルエンがVOC40物質中で最もOx生成寄与の大きい物質であることが示唆された。

トルエンは有害大気汚染物質の優先取組物質に指定されている物質であり、有害性に加えOx低減の観点からも対策が重要であることがわかった。

5 文献

- 1) 小田祐一ら:静岡県における光化学オキシダントの濃度推移とオゾン感度レジーム, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 63, 59-64, 2020
- 2) William P. L. Cater: Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, California Air Resources Board Contract, 07-339, 2010

6 謝辞

本研究は公益財団法人大同生命厚生事業団の2021年度地域保健福祉研究助成を受け実施した。

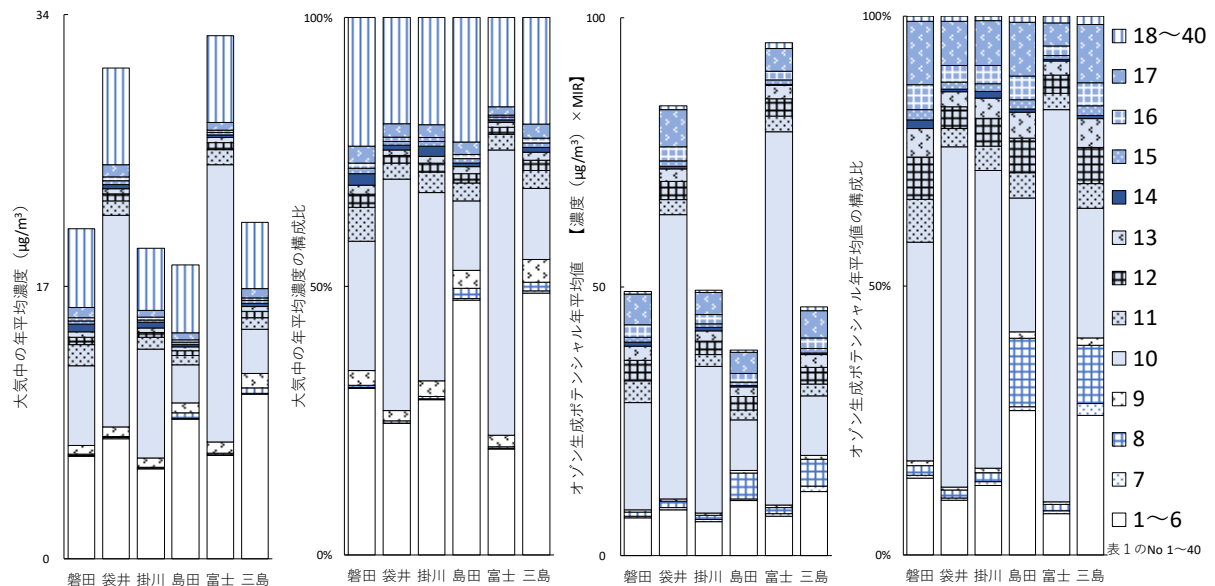


図3 大気中の年平均濃度及び構成比、オゾン生成ポテンシャル年平均値及び構成比