

京都府における夏期及び春期の揮発性有機化合物 (VOC) 各成分濃度と光化学オキシダント発生への寄与について

高倉 尚枝 安田 知生 内野 有紀 柳澤 匡寛
原口 健司 藤原 恵子 下村 公隆

Concentrations of Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Contribution to Photochemical Oxidant Formation in Kyoto Prefecture during Summer and Spring

Naoe TAKAKURA Tomoo YASUDA Yuuki UCHINO
Masahiro YANAGISAWA Kenji HARAGUCHI Keiko FUJIWARA Kimitaka SHIMOMURA

要 旨

大気中の揮発性有機化合物 (VOC) 79成分について、府内1地点で光化学オキシダント (Ox) の濃度が高くなる夏期及び春期に昼夜別で測定を行った。総VOC濃度の期間内平均値は、夏期は56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、春期は46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。成分グループ別濃度構成では、夏期はアルカンが38%、芳香族が21%、アルデヒドが16%、春期はアルカンが32%、芳香族が28%、その他の成分が15%の順であった。成分別では、夏期、春期ともトルエン (7.0-7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、ホルムアルデヒド (2.9-5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、n-ブタン (2.7-3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の濃度が高かった。大気常時監視項目と比較したところ、夏期のOx最高値とアルデヒド、窒素酸化物 (NOx) とアルカン、春期のNOxとアルカン、NOxと芳香族で有意な相関 ($p < 0.05$) が見られた。最大オゾン生成能を算出したところ、夏期、春期ともホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンの寄与が大きく、これらの3成分で全体の約6割を占めていた。

キーワード：揮発性有機化合物、光化学オキシダント、窒素酸化物、オゾン生成能

Keywords：Volatile organic compounds, Photochemical oxidants, Nitrogen oxide, Ozone formation potential

はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、大気中の窒素酸化物 (NOx) と揮発性有機化合物 (VOC) が関与する光化学反応で生じる二次生成物質である。近年、NOxやVOCの指標となる非メタン炭化水素 (NMHC) の濃度は経年的に減少しており、2006年から開始されたVOC排出抑制により2020年度のVOC排出量は2000年度に対して59%削減されているにもかかわらず¹⁾、Oxはほぼ横ばいの状況にあり²⁾、令和3年度における京都府のOx環境基準達成率は0%で、令和2年8月には南部地域で光化学スモッグ注意報が発令されている (<https://www.pref.kyoto.jp/kankyoka/documents/r3attachment.pdf>)。

VOCは数多くの成分があり、それぞれ光化学反応のしやすさが異なるとされている³⁾。そのため、Ox生成へのVOCの寄与を推定するためには、成分組成を測定することが重要であるが、大気常時監視項目であるNMHCは、VOCの総量を測定しているためその組成について把握することができない。そこで、京都府でのVOCの実態とOx生成への寄与を把握するため、Ox濃度の高くなる暖候期に昼夜別でVOCの測定を実施したので報告する。

調査方法

1. 測定地点及び測定期間

VOCの測定地点は、京都市伏見区にある京都府保健環境研究所屋上とした (図1)。周辺は市街地であり幹線道路として、西0.6 kmに第二京阪道路、東0.9 kmに国道24号線、西1.2 kmに国道1号線、北2.7 kmに名神高速道路がある。

測定期間は、夏期は2020年8月3日～8月7日、春期は2021年5月24日～5月28日の各4日間とし、9時から17時を昼間、17時から翌9時を夜間とし昼夜別に測定を行った。

2. 測定方法

測定成分は表1のとおりアルカン24成分、アルケン8成分、芳香族炭化水素11成分、植物起源VOC1成分、アルデヒド2成分、フロン4成分、その他29成分の計79成分である。測定



図1. 揮発性有機化合物 (VOC) 及び大気常時監視項目の測定地点

(令和5年1月23日受理)

表1. 今回調査した物質及びMIR (最大オゾン生成効率)

分類	成分	MIR	分類	成分	MIR
アルカン	イソブタン	1.23	植物	イソブレン	10.61
	<i>n</i> -ブタン	1.15	アルデヒド	ホルムアルデヒド	9.46
	イソペンタン	1.45		アセトアルデヒド	6.54
	<i>n</i> -ペンタン	1.31	フロン	フロン12	-
	2,2-ジメチルブタン	1.17		フロン114	-
	2,3-ジメチルブタン	0.97		フロン11	-
	2-メチルペンタン	1.5		フロン113	-
	シクロペンタン	2.39	その他	クロロメタン	0.04
	3-メチルペンタン	1.8		クロロエチレン	2.83
	<i>n</i> -ヘキサン	1.24		ブロモメタン	0.02
	2,4-ジメチルペンタン	1.55		クロロエタン	0.29
	メチルシクロペンタン	2.19		1,1-ジクロロエチレン	1.79
	2-メチルヘキサン	1.19		3-クロロ-1-プロペン	12.22
	シクロヘキサン	1.25		ジクロロメタン	0.04
	2,3-ジメチルペンタン	1.34		アクリロニトリル	2.24
	3-メチルヘキサン	1.61		1,1-ジクロロエタン	0.07
	2,2,4-トリメチルペンタン	1.26		シス-1,2-ジクロロエチレン	1.7
	<i>n</i> -ヘプタン	1.07		クロロホルム	0.02
	メチルシクロヘキサン	1.7		1,1,1-トリクロロエタン	0
	2,3,4-トリメチルペンタン	1.03		テトラクロロメタン	-
	2-メチルヘプタン	1.07		1,2-ジクロロエタン	0.21
3-メチルヘプタン	1.24	トリクロロエチレン		0.64	
<i>n</i> -オクタン	0.9	1,2-ジクロロプロパン		0.29	
<i>n</i> -ノナン	0.78	シス-1,3-ジクロロプロペン		3.7	
アルケン	1,3-ブタジエン	12.61	トランス-1,3-ジクロロプロペン	5.03	
	1-ブテン	9.73	1,1,2-トリクロロエタン	0	
	トランス-2-ブテン	15.16	テトラクロロエチレン	0.03	
	シス-2-ブテン	14.24	1,2-ジブロモエタン	0.1	
	1-ペンテン	7.21	クロロベンゼン	0.32	
	トランス-2-ペンテン	10.56	1,1,2,2-テトラクロロエタン	-	
	シス-2-ペンテン	10.38	<i>m</i> -ジクロロベンゼン	-	
	2-メチル-1-ペンテン	5.26	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.18	
芳香族	ベンゼン	0.72	ベンジルクロライド	-	
	トルエン	4	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	0.18	
	エチルベンゼン	3.04	1,2,4-トリクロロベンゼン	-	
	<i>m+p</i> -キシレン*	7.795	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	-	
	<i>o</i> -キシレン	7.64			
	スチレン	1.73			
	4-エチルトルエン	4.44			
	1,3,5-トリメチルベンゼン	11.76			
	1,2,4-トリメチルベンゼン	8.87			
	イソプロピルベンゼン	2.52			
	<i>n</i> -プロピルベンゼン	2.03			

*:*m*-キシレンと*p*-キシレンのMIRの平均

は「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」(環境省2019)に準じて行った。アルデヒドを除くVOCについては、6Lキャニスター容器に大気試料を採取した後、高純度窒素ガスで加圧希釈し、試料濃縮装置(ジーエルサイエンス製:CC2100)により濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製:Nexis GC-2030/GCMS-QP2020NX)に導入して成分の定量と同定を行った。なお、*m*-キシレンと*p*-キシレンについては分離できないため、合算値とした。アルデヒドについては、DNPHカートリッジに捕集し、アセトニトリルで抽出後、

高速液体クロマトグラフ(島津製作所製:Prominence)で測定した。

3. 大気常時監視項目の活用

測定期間中の気象データ及び大気常時監視項目Ox、NOx、NMHC濃度データは、測定地点の5.3 km南南西の京都府久御山大気常時監視測定局の1時間値を使用し、昼夜別に算出した。Ox濃度については1時間値の最高値で評価されるため測定時間中の最高値をOx最高値とし、NOx、NMHC濃度

については測定時間中の平均値をNO_x、NMHC平均値とした。O_xは紫外線吸収法、NO_xは化学発光法、NMHCはガスクロマトグラフ法（FID検出器）による自動測定器で測定した。紫外線吸収法によって測定されるO_xは環境中のオゾンであり、本府の大気常時監視では紫外線吸収法のオゾン計をO_x計として用いているため、O_xとオゾンは同等である。なお、全国の大気常時監視測定局のO_x計の99%が紫外線吸収法となっている（https://www.nies.go.jp/igreen/tm_down.html）。

結果と考察

1. 気象条件

夏期の調査日は、太平洋高気圧におおわれ晴天で、すべての日で最高気温が30℃を超え、8月4日には、O_xの最高値が98 ppb(v/v)になった。また、8月5日前後に小笠原諸島西之島の噴煙の影響と考えられる微小粒子状物質の上昇が見られた⁴⁾。春期の調査日は、前線が日本付近に停滞し曇りや雨の日が多く、日中の最高気温が25℃を超える日はなかった。5月27日早朝～昼間に44 mmの降雨があった。期間中のO_xの最高値は、5月28日の83 ppb(v/v)であった。

2. VOC濃度及び組成

夏期と春期の成分グループ別のVOC濃度の期間内平均値を図2に示す。総VOC濃度は、夏期は56 μg/m³、春期は46 μg/m³であった。成分グループ別濃度構成比は、夏期は、アルカン（38%）、芳香族（21%）、アルデヒド（16%）、春期はアルカン（32%）、芳香族（28%）、その他（15%）の順で高かった。NMHCはVOCの総量であるので、今回測定した成分（アルデヒドは、NMHCとして検出されるFIDの相対感度が低いので除いた。）でNMHCのどのくらいの割合を説明できるか、炭素数から炭素換算濃度を計算して合計をNMHCと比較し

たところ、総VOC濃度はNMHC濃度に対して夏期は平均41%、春期は平均45%であった。NMHC濃度に対して総VOC濃度が低いのは、エタンやプロパン等の炭素数が少なく環境中の濃度が比較的高い炭化水素⁵⁾や含酸素化合物等を測定していないためと考えられた。調査期間中のVOCとNMHCの推移を図3に示す。VOCとNMHCはほぼ同じ傾向で推移しており、夜間に高く昼間に低い傾向を示した。VOCのうち、アルカンや芳香族炭化水素はNMHCと同様の傾向を示しており、測定していないエタンやプロパンもその他のアルカンと同様の変動をしていると考えられた。

成分別（フロンを除く）では、夏期、春期ともトルエン（夏期7.0 μg/m³、春期7.7 μg/m³）、ホルムアルデヒド（夏期5.6 μg/m³、春期2.9 μg/m³）、*n*-ブタン（夏期3.9 μg/m³、春期2.7 μg/m³）の濃度が高かった。夏期と春期でトルエンは同

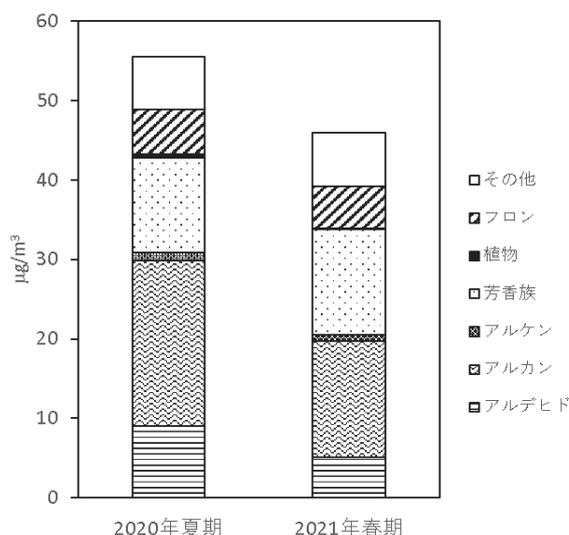


図2. 京都府内における揮発性有機化合物成分グループ別の測定期間内における平均濃度

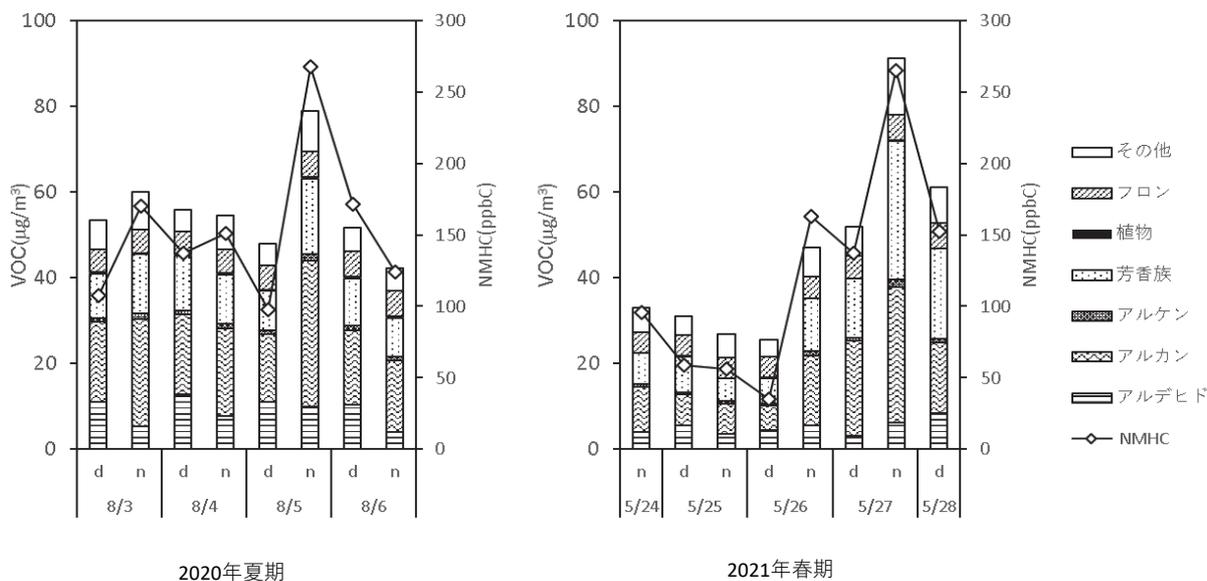


図3. 夏期及び春期における揮発性有機化合物（VOC）の成分グループ別濃度と非メタン炭化水素（NMHC）濃度の期間内変動

程度であったが、ホルムアルデヒドは夏期は春期の2倍、ノルマルブタンは1.4倍であった。ホルムアルデヒドは最大オゾン生成能が高く、大気中の濃度も高いことから光化学反応に関与する重要な成分である。しかし、環境省排出インベントリの2020年度排出量¹⁾では、トルエンは47,628 t/年、*n*-ブタンは21,207 t/年に対しホルムアルデヒドは57 t/年と著しく少ない。それにもかかわらず、濃度レベルはトルエンや*n*-ブタンと同程度であり、しかも夏期は春期の2倍程度に高くなっていた。ホルムアルデヒドは、光化学反応により大気中で二次生成され夏期に二次生成比率が著しく高くなることが知られている⁶⁾。本調査で夏期のホルムアルデヒド濃度変化はOx濃度変化と類似しており(図4)、夏期に高濃度になっ

たのは光化学二次生成によるところが大きいと考えられた。*n*-ブタンについては、ガソリン給油ロ스에伴って排出される主要成分であり⁷⁾、夏期の気温が春期に比べて高かったためガソリン蒸発量が大きくなったことが影響していると推測された。

3. 常時監視項目との比較

成分組成で割合が高かったアルカン、芳香族、アルデヒドとOx最高値、NOxの昼夜別の平均値の濃度変化を図4に示す。さらにこれらVOC成分の3グループについて、Ox最高値、NOx平均値との関係を図5に示す。NOxは物の燃焼に伴って発生し、主に燃料の燃焼により排出されていることがか

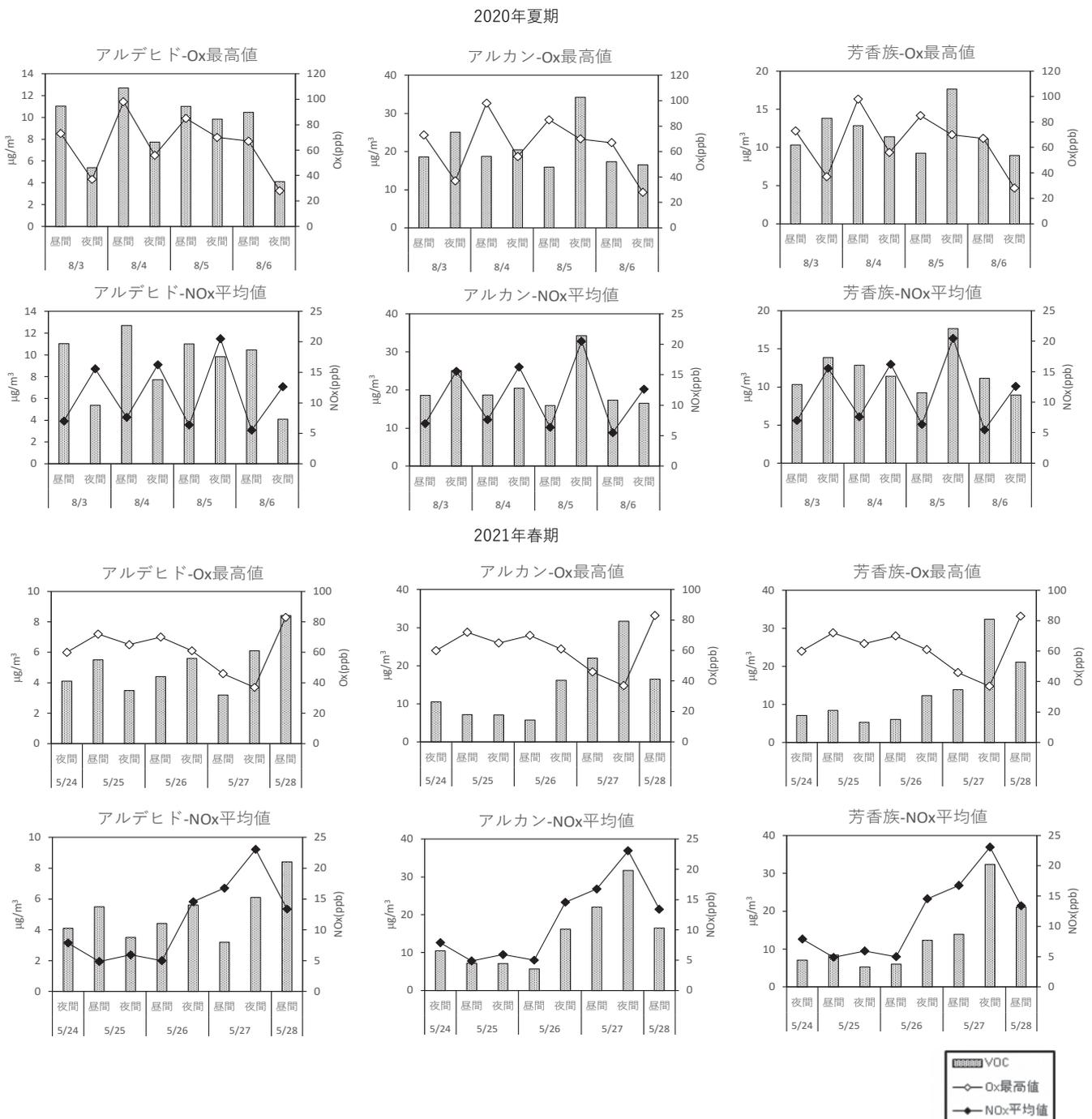
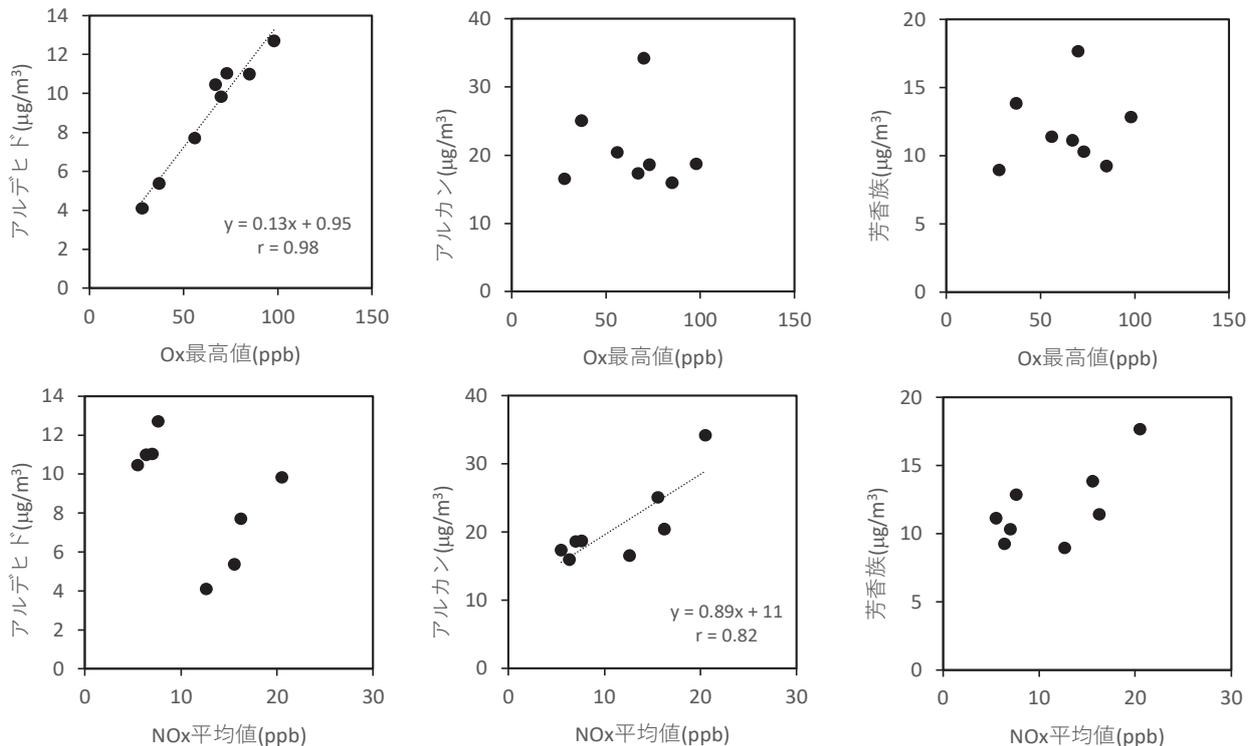


図4. 揮発性有機化合物の主要成分と光化学オキシダント (Ox) 最高濃度、窒素酸化物 (NOx) 濃度の期間内変動

2020年夏期



2021年春期

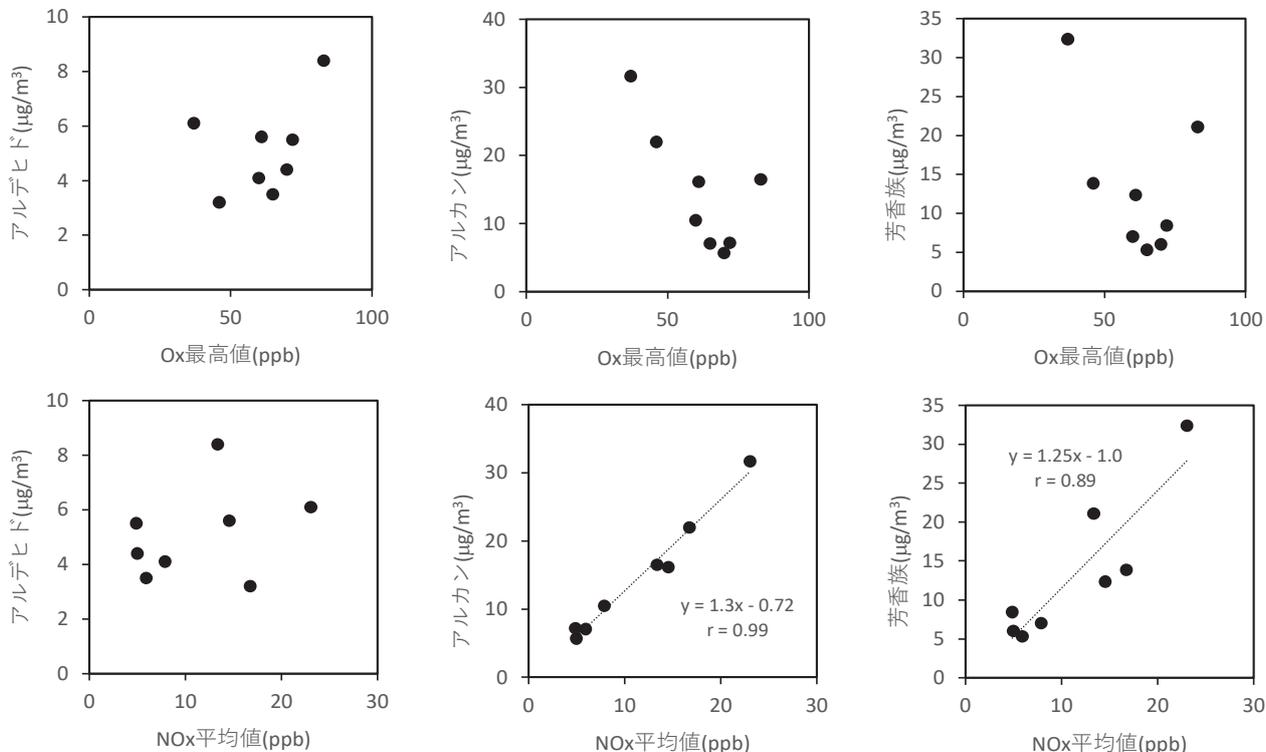


図5. 揮発性有機化合物の主要成分と光化学オキシダント (Ox)、窒素酸化物 (NOx) との関係、有意な相関 ($p < 0.05$) が見られたものについて一次回帰式の傾き、切片、相関係数を示した。

ら一次排出の指標、Oxは光化学反応により二次生成していることから光化学二次生成の指標と考えられている⁸⁾。夏期、春期ともアルカン、芳香族、NOxは昼間に低く夜間に高い、アルデヒド、Oxは昼間に高く夜間に低い傾向があり、群馬県での測定結果⁹⁾でも、アルカンと芳香族は昼間に減少し、アルデヒドは昼間に増加しており同様であった。ただし、春期の5月26日と27日においては、逆にアルデヒドが昼間より夜間のほうが高くなっていた。26日の夜間は、平均風速が1.7 m/sと汚染物質が拡散しにくい気象条件のため、昼間より高くなり、27日昼間は、27日の2時から13時まで降雨があり、最高気温が18.3℃、日積算日射量が3.08 MJ/m²と比較的高濃度のオキシダントが出現しやすい最高気温25℃、積算日射量18 MJ/m²¹⁰⁾よりかなり低かったため光化学反応による二次生成が少なく、前日夜間より低くなったと考えられる。27日夜間については、平均風速が1.2 m/sと風が弱いことに加え久御山局(標高12 m)と生駒山アメダス局(標高626 m)

の気温差が、理論上の気温差である約4℃程度以下の時間が多いことから、26日夜間以上に汚染物質が拡散しにくい気象条件になり、26日夜間が昼間の1.3倍程度であったのに対し昼間の2倍程度濃度が高くなったと考えられた。28日は、最高気温24.6℃、日積算日射量15.76 MJ/m²となり、アルデヒド濃度は春期で最高を示した。光化学反応による二次生成が活発に行われたことが示唆される。アルカンや芳香族については、27日昼間は光化学反応による分解消失が少なく前日夜間より増加し、28日昼間は光化学反応による分解消失が進んだため前日夜間より減少したと考えられ、アルデヒドの挙動と整合している。

夏期は、Ox最高値とアルデヒド、NOxとアルカン、春期はNOxとアルカン、NOxと芳香族に相関が見られた。Ox最高値とアルデヒドは、夏期のみ相関が見られ、夏期のアルデヒドは光化学二次生成の影響をうけていると考えられた。春期については、調査期間中の気温が25℃以下であり光化学反

表2. 最大オゾン生成能の上位10物質

単位：O₃-mg/m³

2020年夏期			2021年春期		
成分	最大オゾン生成能	構成比	成分	最大オゾン生成能	構成比
1 ホルムアルデヒド	52.6	31%	トルエン	30.9	24%
2 トルエン	28.1	16%	ホルムアルデヒド	27.6	21%
3 アセトアルデヒド	22.7	13%	アセトアルデヒド	14.3	11%
4 1,2,4-トリメチルベンゼン	6.2	4%	エチルベンゼン	7.0	5%
5 エチルベンゼン	6.1	4%	1,2,4-トリメチルベンゼン	5.5	4%
6 1-ブテン	4.7	3%	<i>m+p</i> -キシレン*	5.3	4%
7 <i>n</i> -ブタン	4.5	3%	1-ブテン	3.8	3%
8 <i>m+p</i> -キシレン*	4.4	3%	<i>o</i> -キシレン	3.5	3%
9 イソプレン	4.4	3%	<i>n</i> -ブタン	3.1	2%
10 イソペンタン	3.8	2%	イソペンタン	2.4	2%

*:*m*-キシレンと*p*-キシレンの合算値

表3. 最大オゾン生成能上位10物質の昼夜の差分

単位：O₃-mg/m³

	増加した成分	昼夜の差	減少した成分	昼夜の差	
2020年夏期	ホルムアルデヒド	22.1	1,2,4-トリメチルベンゼン	-5.9	
	アセトアルデヒド	9.2	トルエン	-3.5	
			<i>m+p</i> -キシレン*	-3.1	
			<i>n</i> -ブタン	-1.6	
			イソペンタン	-1.2	
			エチルベンゼン	-1.0	
			イソプレン	-0.8	
			1-ブテン	-0.4	
	2021年春期	ホルムアルデヒド	10.4	トルエン	-6.2
		アセトアルデヒド	2.8	1,2,4-トリメチルベンゼン	-3.1
			<i>m+p</i> -キシレン*	-1.6	
			<i>n</i> -ブタン	-1.2	
			イソペンタン	-1.2	
			<i>o</i> -キシレン	-1.0	
			1-ブテン	-0.8	
			エチルベンゼン	-0.3	

*:*m*-キシレンと*p*-キシレンの合算値

応が起きやすい気象条件でなかったため相関が低かったと考えられる¹⁰⁾。夏期のアルカン、春期のアルカン及び芳香族は、NO_xとの相関があるので一次排出の影響が大きいと考えられる。加えて夏期のNO_xとアルカンについては、光化学反応による生成や消失、もしくは蒸発などの燃焼によらない排出の影響をうけている可能性があると考えられる。

4. 最大オゾン生成能

最大オゾン生成効率 (MIR)¹¹⁾ は、VOC添加量 (g) あたりのオゾン生成量 (g) で各VOCの光化学反応性の指標である。各VOC濃度にMIRを乗じたものが最大オゾン生成能でO_x生成への寄与を把握するために用いられている¹²⁾。今回測定した79成分のうちMIRが示されている69成分について、最大オゾン生成能の高かった10成分を表2に示す。夏期、春期を通じて、ホルムアルデヒド、トルエン、アセトアルデヒドの3成分で全体の約6割を占めており、特に夏期のホルムアルデヒドの最大オゾン生成能は春期の2倍となり、二次生成が活発に行われていることが示唆された。これら3成分に次いで最大オゾン生成能が大きかったのは、エチルベンゼン、キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼンなどで、大阪府における通年調査結果¹³⁾ とほぼ同様の結果となった。

最大オゾン生成能の高い10成分のうち、夜間から昼間の増減 (期間内平均値) を表3に示す。なお、春期については5月27日早朝～昼間にまとまった降雨があったため、26日夜間から27日昼間への増減は計算から除外した。増加していたのは、アルデヒドのみであり、光化学二次生成の影響を受けていると考えられた。減少していた8成分のうち、夏期、春期ともトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*m+p*-キシレンの芳香族の減少幅が大きかった。トルエンは、大気中濃度が高く、1,2,4-トリメチルベンゼン、*m+p*-キシレンは、最大オゾン生成能の高い物質であり、昼間の減少が光化学反応による分解消失と考ええるとO_x生成への寄与が大きい可能性があると考えられた。しかしながら、春期は夏期に比べてO_x濃度や光化学二次生成していると考えられるアルデヒドの濃度が低かったにもかかわらず、これらの成分の減少幅は夏期と同程度となっており、今後、気象条件や排出源の変動等他の濃度変動要因も含めた調査や解析を行っていく必要があると考えられた。

謝辞

本研究は国立環境研究所と地方環境研究所によるⅡ型共同研究により実施いたしました。研究の実施にあたり、多くの有益な助言をいただきました参加研究機関の皆様へ深謝いたします。

引用文献

- 1) 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ検討会. 2022. 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて (令和4年3月)
- 2) 高倉尚枝, 木崎利, 安田知生, 上田郁夫, 柳澤匡寛, 原口健司, 近藤博文. 2022. 2020年における京都府の大気汚染物質濃度の過去5年間との比較. 京都府保健環境研究所年報, 66,16-21.
- 3) 秋元肇. 2014. 大気反応化学. 朝倉書店, 東京
- 4) 中込和徳, 町田哲, 掛川英男. 2021. 2020年8月上旬のPM2.5広域高濃度事象における長野県内の汚染状況. 全国環境研会誌, 46(2),22-27.
- 5) 内田悠太, 上野広行, 石井康一郎, 齊藤伸治, 横田久司, 秋山薫, 鈴木智絵. 2012. 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2012,43-50.
- 6) 石井康一郎, 上野広行, 藤田進, 梶井克純, 加藤俊吾, 中島吉弘. 2010. 大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定. 東京都環境科学研究所年報2010,141-143.
- 7) 横田久司, 上野広行, 石井康一郎, 内田悠太, 秋山薫. 2011. 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2011,33-38.
- 8) 坂本和彦, 小島登貴子, 原誠志, 大塚壮一, 岩本一星, 八巻直臣. 1993. 夏季における大気中脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドの一次排出と二次生成. 環境化学, 3(4),729-737.
- 9) 坂本祥一, 熊谷貴美代, 田子博, 木村真也, 齊藤由倫. 2021. 群馬県における光化学オキシダント生成への寄与に着目した揮発性有機化合物 (VOC) 観測調査. 群馬県衛生環境研究所年報, 53,19-25.
- 10) 光化学オキシダント対策検討会. 2005. 光化学オキシダント対策検討会報告, pp40,東京都環境局
- 11) Carter W.P.L. 2010. Updated chemical mechanisms for airshed model applications, revised final report to the California air resources board, <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/barcu/regact/2009/mir2009/mirfinfro.pdf> (2022.8.12アクセス)
- 12) 福崎有希子, 石倉淳士, 星純也, 小森陽昇, 志村徹, 上野広行. 2018. 横浜市と東京都における夏季の揮発性有機化合物 (VOC) 同時観測調査. 大気環境学会誌, 53(1), 13-24.
- 13) 中戸靖子, 宮本弘子, 西村理恵, 上田真彩子. 2012. 大阪府における大気中揮発性有機化合物 (VOC) 濃度とオゾン生成への寄与について. 大阪環農水研報, 5,13-18.