

18. 光化学オキシダント（Ox）対策に向けた静岡県の揮発性有機化合物（VOC）調査

○三宅 茜（静岡県環境衛生科学研究所）

山口 智久（旧所属：静岡県環境衛生科学研究所 現所属：静岡県工業技術研究所浜松工業技術支援センター）

【研究目的】

大気汚染物質である光化学オキシダント（Ox）は大気汚染防止の様々な取組にもかかわらず、環境基準達成率が低く、効率的な Ox 対策が必要となっている。Ox 原因物質である揮発性有機化合物（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 対策が効率的である。本研究は静岡県における環境大気中の VOC 調査により、Ox 生成寄与の大きい VOC を把握し、効率的な Ox 対策に役立てることを目的とする。

【研究の必要性】

Ox は、大気中の VOC、窒素酸化物（NOx）等が光化学反応により発生し、ヒトへの健康被害を引き起こす。効率的な Ox 対策に向け、これまで静岡県では VOC 又は NOx のいずれが Ox 主要因なのか県内 7 地点で検証し、いずれも NOx 及び VOC の両者が要因となる遷移領域及びそれに近接しており、静岡県の 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 対策が求められている。現状では Ox 生成寄与の大きい VOC 物質は不明なため、本研究にて調査し、Ox 生成寄与の大きい VOC を把握することが必要である。

【研究計画】

1 静岡県における大気中の VOC 実測調査

静岡県内の大気を採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）にて VOC を測定し、定量可能な VOC の濃度を把握する。また、季節及び調査地点等による VOC 特徴を把握する。さらに、調査地点付近の大気常時監視データ（Ox 濃度）

を用いて、Ox 高濃度日の VOC 特徴を把握する。調査期間は 2021 年 9 月～2022 年 8 月、大気採取は毎月 1 回及び Ox 濃度が高くなりやすいと予測される日に行う。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

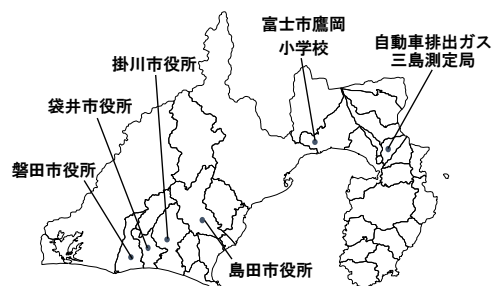


図 1 調査地点

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地点とする。

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)」に基づき行う。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を測定する。混合標準ガス（住友精化製HAPs-J44+HC7成分）を用いてVOCを定性及び定量する。

2 VOCのオゾン生成ポテンシャルの試算

1の調査により得られた静岡県大気中の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の各物質のオゾン生成ポテンシャルを試算する。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。試算結果により、静岡県のOx生成寄与が大きいVOC物質を把握する。

【実施内容・結果・考察】

1 静岡県大気中の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。48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VOC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かった(図2)。季節による明確な特徴はみられなかった(図2)。磐田市役所測定局で2022年8月24日15時、Ox濃度88ppbとなった日に採取開始した磐田8月Ox高濃度

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		cis-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。

調査（8月24日13時59分～24時間大気採取）
及びその前日に採取開始した磐田8月調査（8月23日9時35分～24時間大気採取、0x最高濃度32ppb）の大気中VOC濃度を図3に示す。0x高濃度調査の大気中VOC濃度は、8月調査（0x低）よりも低かった（図3）。

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
GCM S	GCM S-QP2020NX（株）島津製作所
カラム	Rtx-624 0.25mm×60m、1.4μm
	40℃（5m in）→3.5℃/m in→60℃
カラム昇温条件	→6℃/m in→120℃→16℃/m in →200℃（12m in）
インターフェース温度	210℃
キャリアガス	ヘリウム
検出法	S M 法

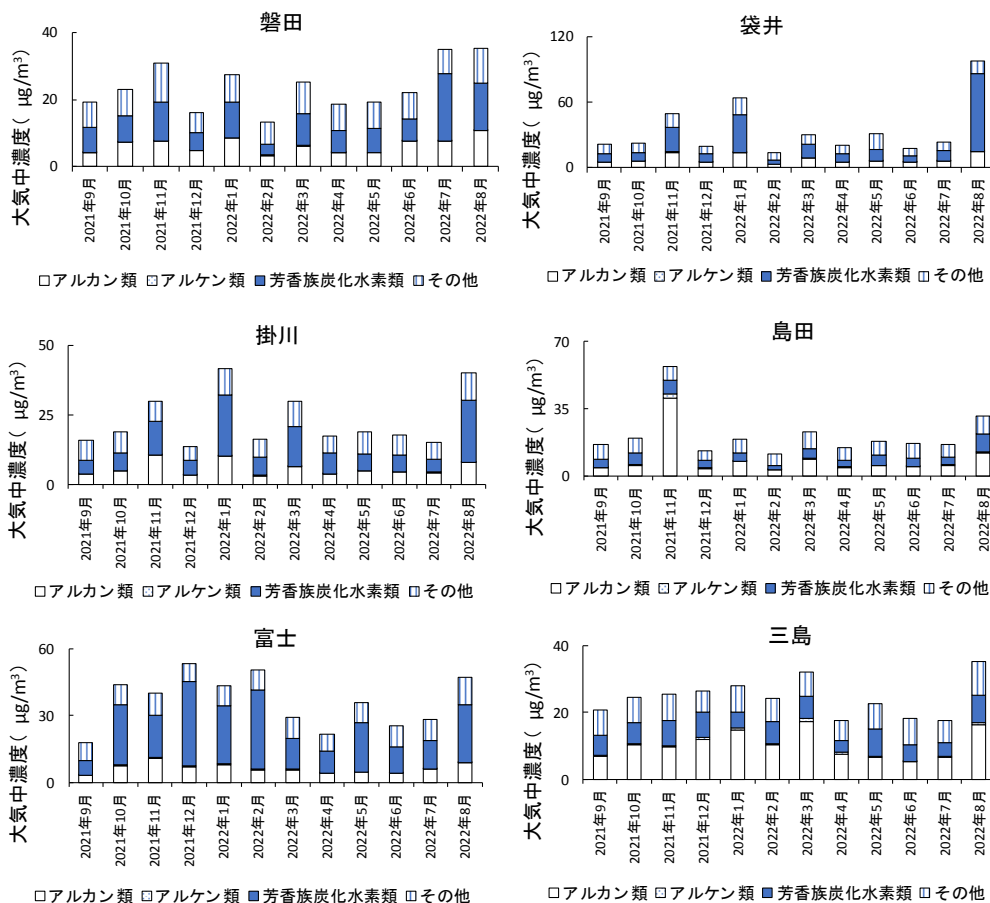


図2 VOC大気中濃度

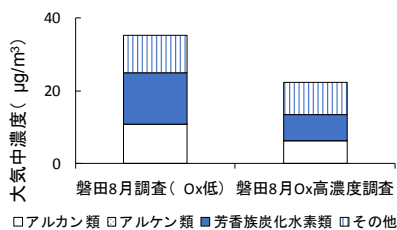


図3 磐田8月調査及び8月0x高濃度調査のVOC大気中濃度

2 VOCのオゾン生成ポテンシャルの試算

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。毎月1回、年12回調査した大気中の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及び構成比を図4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最も高く、評価対象40物質中で0x生成への寄与が最も大きいことが示唆された(図4)。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、静岡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、0x生成への寄与が大きいことが示唆された(図4)。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0x生成への寄与が大きいことが示唆された。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0x対策として不十分である可能性が示唆された(図4)。

また、磐田の8月0x高濃度調査及びその前日に採取開始した8月調査(0x低)について、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5に示す。磐田の8月0x高濃度調査の大気中のVOC年平均濃度及び試算したオゾン生成ポテンシャル年平均値は、8月調査(0x低)よりも低かった(図5)。

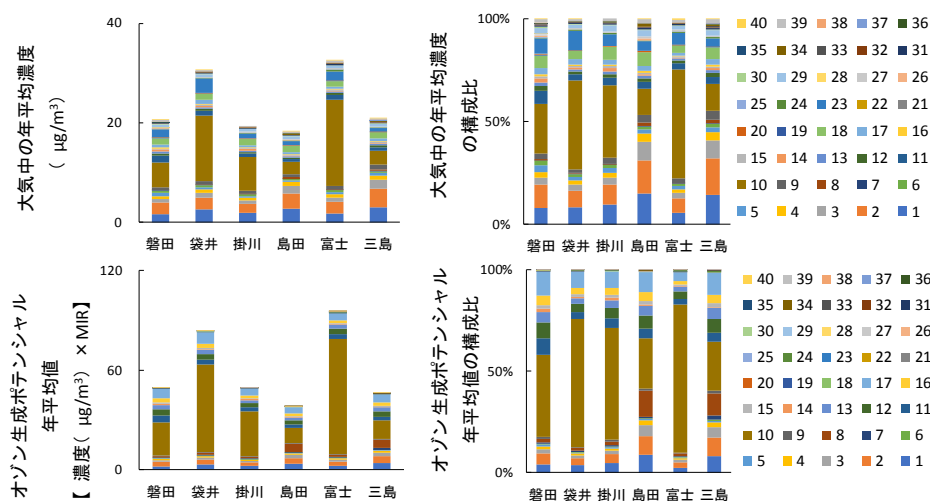


図4 大気中濃度の年平均値及び構成比、オゾン生成ポテンシャル年平均値及び構成比

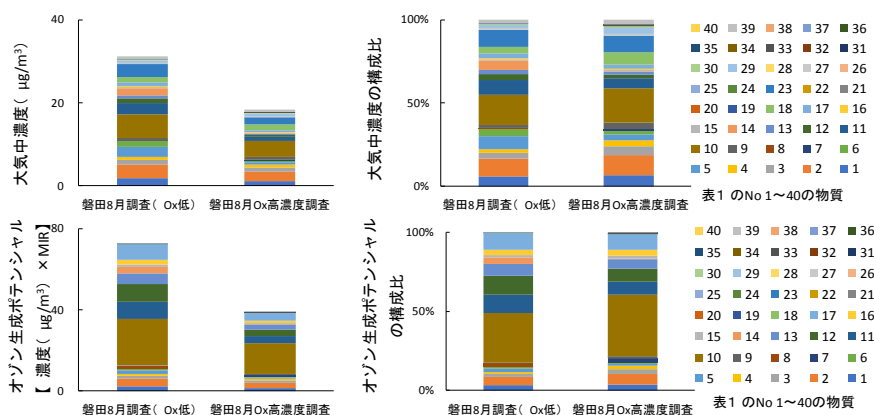


図5 磐田の大気中濃度及び構成比、オゾン生成ポテンシャル及び構成比

【今後の課題】

磐田の0x高濃度調査の大気中VOC濃度及びオゾン生成ポテンシャルが、その前日に採取開始した8月調査(0x低)より低かった原因の可能性の一つとして、光化学反応によるVOC消費が考えられるが、一事例のため今後も0x高濃度日の大気中のVOC調査を行い、原因及び0x高濃度日の特徴について検討したい。

また、静岡県大気を定性分析した結果、同定できた48物質の他に未同定物質があり、その中にマススペクトル結果からMIRが大きい α -ピネン等の可能性がある物質が含まれていた。そのため、県内大気中に含まれている可能性があるMIRが大きい物質の標準物質を入手し、県内大気中のオゾン生成ポテンシャル評価対象物質を増やし、0x生成への寄与について検討し、効率的な0x対策に役立てたい。

【参考文献】

- 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 No. 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

【経費使途明細】

使 途	金 額
VOC測定消耗品費(純窒素S)	57,530円
VOC測定消耗品費(純ヘリウムG1)	86,570円
VOC測定消耗品費(液化窒素)	154,693円
振込手数料	1,210円
合 計	300,003円
大同生命厚生事業団助成金	300,000円
利息等	3円