

## 千葉市沿岸における揮発性有機化合物 (VOC) 調査

後藤 有紗、島 美倫、坂元 宏成

(環境保健研究所 環境科学課)

**要旨** 光化学オキシダントの発生要因を明らかにするため、東京都、横浜市との共同調査に参画し、市内の東京湾沿岸1地点において2018年6月5日、8月7日に調査を行った。この調査結果を活用し本市沿岸部におけるオゾン(O<sub>3</sub>)とVOCの関連について解析を行った。VOCの最大オゾン生成能から日中におけるアルデヒド類の光化学反応への寄与が大きいことが示唆された。また、早朝夜間において、芳香族とアルケンのオゾン生成能が高いことから、これらの物質の光化学反応への寄与が大きいことが予測された。

**Key Words** : 光化学オキシダント, VOC, 実態調査

### 1. はじめに

本市の2017年度における光化学オキシダント(O<sub>x</sub>)の環境基準及び千葉市環境基本計画における環境目標値(1時間値が0.06 ppmであること。)の達成状況は全測定局で未達成であり、また、O<sub>x</sub>の長期的な改善傾向を評価するための指標(日最高8時間平均値の年間99パーセンタイル値の3年平均値)は、横ばいで推移している<sup>1)</sup>。

O<sub>x</sub>の主成分はO<sub>3</sub>で、大気中の窒素酸化物とVOCが伴う光化学反応によって生成する。O<sub>x</sub>の前駆物質であるVOCには様々な種類があり、その成分によって反応性が異なる。そこで、O<sub>x</sub>生成に寄与するVOCを特定し、その発生要因を明らかにするため、東京都環境科学研究所と横浜市環境科学研究所との共同調査に参画し、市内の東京湾沿岸1地点を選定した上で、2018年3月の予備調査<sup>2)</sup>を経て、同年6月、8月に調査を実施した。この調査結果を活用し、本市沿岸部におけるO<sub>3</sub>とVOCの関連について解析を行った。

### 2. 調査方法

調査は、2018年6月5日(調査①)、8月7日(調査②)に実施し、各日0時~翌0時の2時間毎に試料の採取を行った。調査地点は稲毛海浜公園内にある美

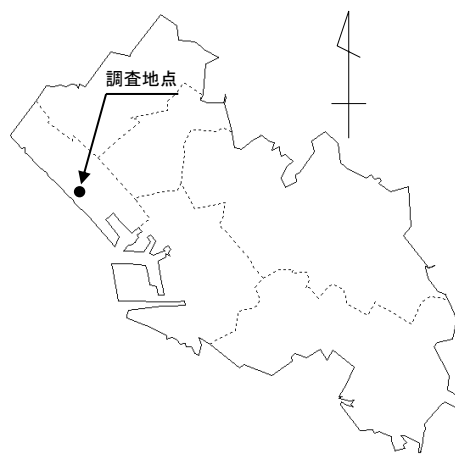


図1 調査地点

浜公園緑地事務所(図1)屋上とした。

調査対象物質はアルカン28成分、アルケン23成分、芳香族炭化水素20成分、アルデヒド類2成分、植物起源炭化水素5成分、ケトン類3成分、含酸素化合物9成分、O<sub>3</sub>、その他33成分の合計124成分とした。

試料採取は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境省, 2011)<sup>3)</sup>の容器採取-ガスクロマトグラフ質

量分析方法（アルデヒド類以外）、固相捕集 - 高速液体クロマトグラフ質量分析法（アルデヒド類及び、 $O_3$ ）に従い、アルデヒド類以外の VOC は、容量 6 L の容器（シリカコーティングキャニスター）を加圧洗浄後に減圧し、40 mL/min 程度の流量で 2 時間大気を捕集した。アルデヒド類及び  $O_3$  については、1 L/min の流量で 2 時間大気を吸引し、BPE-DNPH カートリッジに吸着させた。

なお、捕集した試料の分析は、東京都環境科学研究所及び横浜市環境科学研究所で実施した。

得られた各 VOC 濃度に最大オゾン生成効率<sup>4)</sup>を乗じて、最大オゾン生成能 $[O_3]_{max}$ （以下、「最大生成能」という。）を算出し、2 時間毎の各時間帯における主風向と最大生成能及び  $O_3$  濃度の関係について考察した。

なお、解析に用いた主風向は、稲毛海浜公園は風向風速データを測定していないことから、近傍の真砂公園（一般大気環境測定局、調査地点より北北東 2.0 km）の 5 分値データを用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 気象状況

地域気象観測システム（アメダス）から、調査①は最高気温 28.2 °C、最低気温 18.9 °C、平均風速 2.3 m/s、日積算降水量 0 mm、日照時間は 7.6 時間で、 $O_x$  が発生しやすい気象状況であった。調査②では、最高気温 24.8 °C、最低気温 23.0 °C、平均風速 4.3 m/s、日積算降水量 8.5 mm、日照時間は 0 時間であった。また、千葉県南側に台風 13 号が接近していた。

#### 3.2 オゾン生成能

図 2 に調査①、図 3 に調査②における各時間帯における VOC の最大生成能及び  $O_3$  濃度を示す（調査①の 8~10 時は欠測）。オゾン生成能の推移を見ると、調査①は日中よりも夜間において最大生成能が上昇する傾向がみられた。調査②については、一日を通して雨混じりの曇天であり、最大生成能及び  $O_3$  濃度は調査①に比べ非常に低い数値を示した。

調査①において、0~8 時の時間帯では北北東よりの風が吹いており、 $O_3$  濃度は低いものの、最大生成能は 2~4 時を除き 161~206  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  と比較的高い状態が続いた。また、オゾン生成能の内訳では芳香族が一番高く、72~113  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$ （各時間帯の最大生成能の 40~55%）であった。個別の成分では、トルエンのオゾン生成能が 40~88  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  と各時間帯の最大生成能の 20~43% を占めた。

10~18 時の時間帯は西南西よりの風であった。この時間帯は  $O_3$  濃度が高く推移しており、最大値は 12~

14 時の時間帯の 69 ppb で、調査①の中でも最も高い値を示した。調査対象物質を化学種ごとに分類し、そのオゾン生成能を集計すると、アルデヒド類が 45~83  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$ （各時間帯の最大生成能の 49~60%）と高く、ホルムアルデヒドの割合が 34~40% を占めた。

18~20 時の時間帯になると、風向は南南西と大きな変化は見られなかったものの、最大生成能が直前の時間帯（16~18 時）の 91  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 159  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  へ上昇した。また、アルカン、シクロアルカンが 7  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 46  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  へ（最大生成能に占める割合は 7% から 29% へ）、芳香族が 13  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 47  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  へ（最大生成能に占める割合は 15% から 29% へ）上昇した。一方、アルデヒド類については、45  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 37  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  へ（最大生成能に占める割合は 49% から 24% へ）減少した。

22~24 時の時間帯では、直前の時間帯（20~22 時）から急激に最大生成能が上昇し、289  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  と調査①の中で最高値を示した。この時間帯の風向は南であり、直前の時間帯と比較すると、アルケンが 19  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 134  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$ （各時間帯の最大生成能の 15% から 46%）へ上昇し、個別成分ではプロピレンが 4  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  から 65  $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$  へ（最大生成能に占める割合は 3% から 22% へ）と最も上昇した。

なお、調査②については、終日、 $O_3$  濃度、オゾン生成能ともに大きな変化が見られなかったことから解析に至らなかった。

#### 3.3 考察

調査①では、日中（10~18 時）に上昇した  $O_3$  濃度が早朝夜間（0~8 時、18~24 時）には同程度まで減少する中、最大オゾン生成能は、早朝夜間に高い値を示し、日中に低下する傾向を示した。これは、日中は、光化学反応による消費が VOC の濃度低下に繋がったことや地表付近で暖められた空気の上昇に伴う対流による拡散が起因していると推察された。

また、早朝夜間にオゾン生成能が高かった芳香族及びアルケンについてはいずれも日中におけるオゾン生成能は低く、光化学反応による  $O_x$  の生成に寄与したものと推察された。一方、日中、最大生成能が低い数値で推移したにも関わらず、アルデヒド類についてはオゾン生成能が他の時間帯と比較し高い値を示した。これは、アルデヒド類自身も光化学反応により消費されるものの、光化学反応による生成量が消費を上回ることがオゾン生成能を上昇させる一因となり、日中における  $O_3$  濃度の上昇と、その濃度維持に大きく寄与しているものと推察された。

#### 4. まとめ

今回、調査①では、日中の  $O_3$  濃度の上昇と早朝夜間における最大生成能の上昇から、日中における光化学反応に伴う VOC の消費による濃度の低下、空気の対流による VOC の拡散、及びアルデヒド類による  $O_3$  濃度上昇と維持への寄与が推察され、早朝夜間においては、芳香族、アルケンのオゾン生成能が上昇し、これらによる光化学反応が  $O_3$  濃度上昇に寄与していることが推察された。

しかしながら、この解析で大気塊の移流や VOC 発生源からの影響を考慮していない。このため、今後も、同様の調査を継続し複数の事象を解析することで、市域における VOC の動向把握につなげていく予定である。併せて、VOC のどの成分が  $O_x$  生成に寄与しているかについても、 $O_x$  が高濃度となる夏季を中心に調査を進め、基礎データの集積に努めていくこととする。

なお、本調査において反応性が高いアルケンやアルデヒド類が高濃度となる時間帯が見られたことを踏まえ、時間分解能を上げた調査が必要と考える。

#### 文 献

- 1) 千葉市：平成 30 年版千葉市環境白書，2018，63.
- 2) 坂元宏成，後藤有紗，“東京湾沿岸における揮発性有機化合物（VOCs）調査”，千葉市環境保健研究所年報 25 号，2018，76-77.
- 3) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（2011）
- 4) Carter, W. P. L. Updated chemical mechanisms for airshed model application, revised final report to the California air resources board (2010), <https://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mirfinfro.pdf>(2019. 7.29 アクセス)

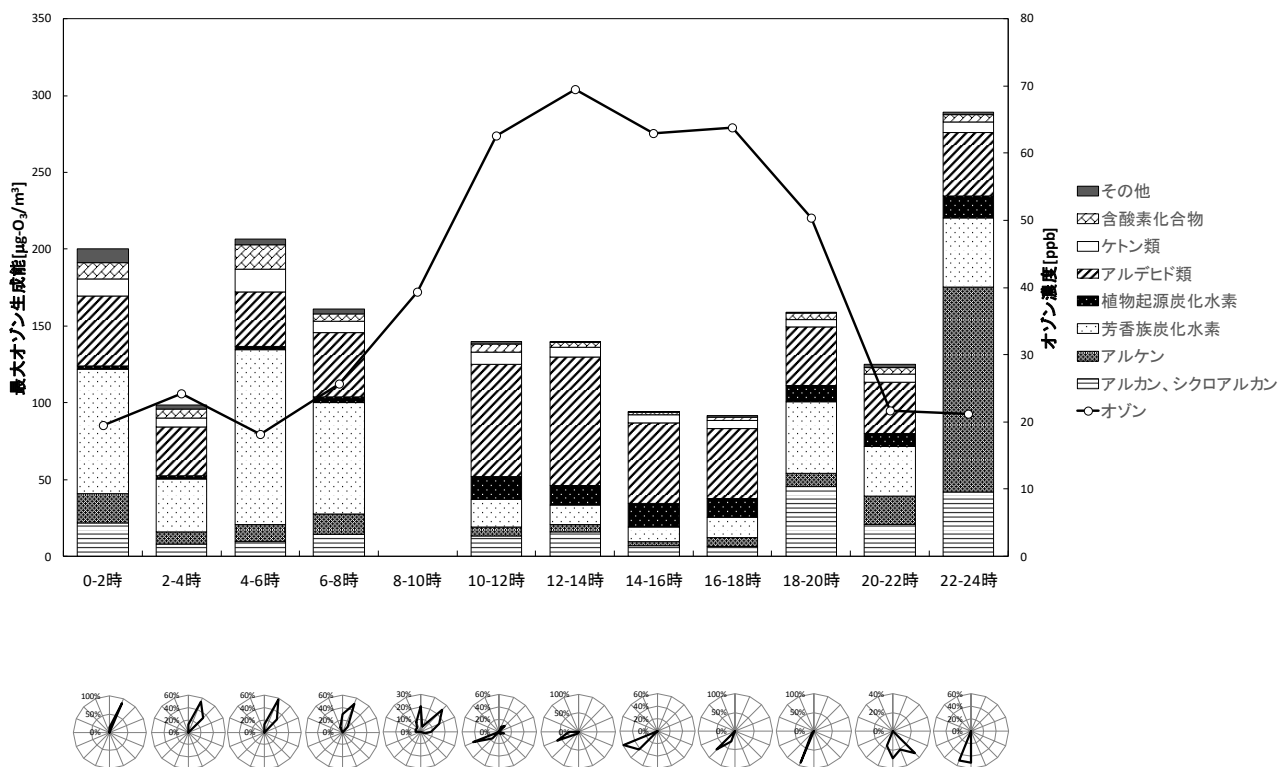


図2 調査①における最大オゾン生成能、O<sub>3</sub>濃度及び風配図

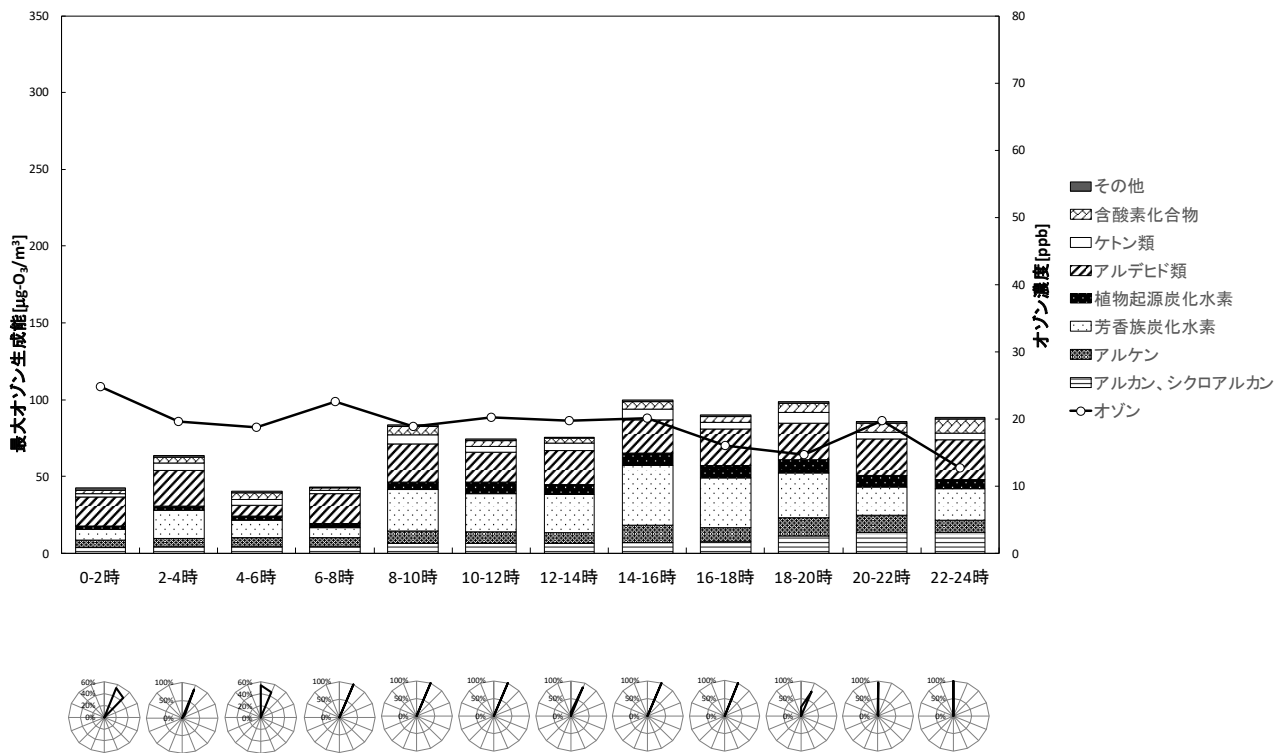


図3 調査②における最大オゾン生成能、O<sub>3</sub>濃度及び風配図