

千葉市沿岸における揮発性有機化合物 (VOC) 調査

風見 千夏、後藤 有紗、武蔵 沙織

(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、2018 年 3 月から東京都、横浜市との共同調査に参画し、2020 年度は 7 月 29 日、8 月 19 日、8 月 27 日、9 月 10 日に市内の東京湾沿岸 1 地点において調査を行った。これらの調査結果を活用し、本市沿岸部における O_3 と VOC の関連について解析を行った。8 月 19 日および 9 月 10 日の調査では、最大オゾン生成能が両日とも $200\mu\text{g}\text{-}O_3/\text{m}^3$ 前後まで上昇した一方で、 O_3 濃度には大きな差が見られた。この 2 回の調査は日照時間に違いがあったことから、 O_3 濃度は最大オゾン生成能が上昇し、日照があるときに上昇する傾向があると考えられた。

Key Words : 光化学オキシダント, VOC, 実態調査

1. はじめに

本市の 2020 年度における光化学オキシダント (O_x) の環境基準および千葉市環境基本計画における環境目標値 (いずれも、昼間における 1 時間値が 0.06ppm 以下であること。) の達成状況は全測定局で未達成であった¹⁾。 O_x の主成分は O_3 であり、発生原因物質である窒素酸化物 (NO_x) と非メタン化水素 (NMHC) が減少している²⁾にも関わらず、依然として夏季に光化学スモッグ注意報発令レベル (光化学オキシダント濃度が 0.12ppm 以上である状態になり、かつ気象条件からみてこの状態が継続すると判断されるとき) を超える O_x が発生している状況である。

常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物質である揮発性有機化合物 (VOC) は、その一部が大気中で二次反応を起こし、 O_x や $\text{PM}_{2.5}$ に変化することで知られている。そこで、 O_x の前駆物質の 1 つである VOC に着目し、2018 年 3 月から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加し、市内の東京湾沿岸 1 地点において VOC 調査を実施した^{3),4),5)}。2020 年度も引き続き調査を行ったため、その結果を活用して、本市沿岸部における O_3 と VOC の関係について解析を行った。

2. 調査方法

調査は、2020 年 7 月 29 日 (調査①)、8 月 19 日 (調査②)、8 月 27 日 (調査③)、9 月 10 日 (調査④) 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。調査地点は寒川小学校 (一般大気測定局) とした (図 1)。



図 1 調査地点

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 3 成分、ケトン類 3 成分、含酸素化合物 9 成分、 O_3 、その他 41 成分の合計 130 成分とした。

試料採取は「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」(環境省、2019)⁶⁾の容器採取ーガスクロマトグラ

フ質量分析方法（アルデヒド類および O₃ 以外）、固相捕集－高速液体クロマトグラフ質量分析法（アルデヒド類および O₃）に従った。アルデヒド類以外の VOC は容量 6L 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、40mL/min 程度の流量で 2 時間大気を捕集した。アルデヒド類および O₃ については、1L/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、横浜市環境科学研究所で実施した。

3. 結果と考察

3.1 気象状況

調査①～④の気象状況を表 1 にまとめた。最高気温、最低気温、平均気温は寒川小学校（一般大気測定局）の 1 時間値データを使用し、日積算降水量および日照時間は地域気象観測システム（アメダス）のデータを使用した。調査①は日照がなく、平均気温は 21.3℃であった。調査②～④は最高気温が 30℃を超え、真夏日となった。図 2、図 3 に日照時間および気温のグラフを示す。

風向風速は、寒川小学校（一般大気測定局）の 5 分値データを採用した。風向は、調査①は北東より、調査④は南よりであった。また、調査②および③は似た挙動を示しており、0 時～10 時頃まで東より、10 時頃～翌 0 時まで南よりの風向であった。風速は、調査①で 2.4～3.9m/s、調査②で 1.4～3.5m/s、調査③で 1.3～3.6m/s、調査④で 1.8～4.3m/s であった（表 2）。

表 1 気象状況

	調査①	調査②	調査③	調査④
最高気温(℃)	24.7	33.3	32.4	31.3
最低気温(℃)	21.3	25.6	26.8	26
平均気温(℃)	22.8	28.8	29.3	27.9
日照時間(h)	0.0	9.1	7.6	5
日積算降水量(mm)	0	0	2.0	0

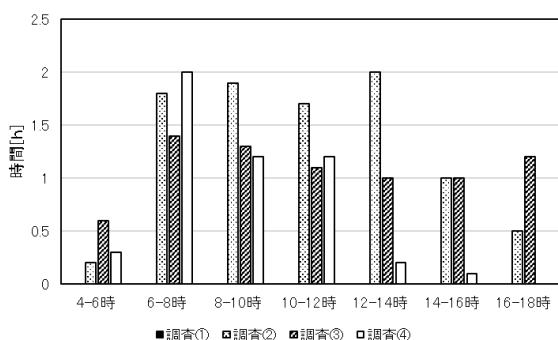


図 2 日照時間

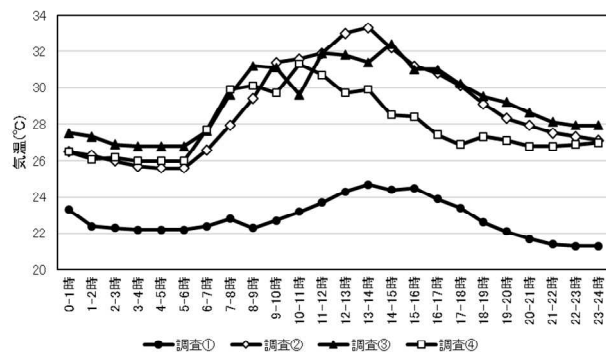


図 3 気温

表 2 時間毎の風向風速 (m/s)

	調査①		調査②		調査③		調査④	
	WD	WS	WD	WS	WD	WS	WD	WS
0-2時	ENE	3.4	NE	2.0	ENE	1.5	SSE	2.1
2-4時	ENE	3.5	NE	2.6	ENE	1.4	S	2.0
4-6時	ENE	2.6	NE	2.4	NE	1.3	SSE	1.8
6-8時	NE	3.1	E	1.9	E	1.8	SSE	2.4
8-10時	NE	3.9	E	1.5	ESE	2.6	SW	3.1
10-12時	ENE	3.4	WSW	2.0	S	3.1	W	3.4
12-14時	ENE	3.4	WSW	2.8	SSE	3.1	S	4.3
14-16時	ENE	3.3	SE	3.5	SE	3.6	S	3.5
16-18時	ENE	3.8	SE	3.1	SE	3.3	S	3.2
18-20時	ENE	3.1	SSE	2.8	ESE	2.6	S	2.2
20-22時	ENE	2.9	SSE	2.5	ESE	2.0	SSE	1.9
22-24時	NE	2.4	SSE	1.4	ESE	1.4	SSE	1.8

3.2 VOC 濃度および O₃ 濃度

図 4～図 7 に調査①～④における各時間帯の VOC 濃度、O₃ 濃度および風配図を示す。

調査①では、終日東北東よりの風が吹いていた。O₃ 濃度は 21ppb～25.5ppb とほぼ横ばいで推移し、12-14 時～16-18 時の間が最大であった。Total VOC 濃度は、0-2 時の 13ppb が最大であった。2-4 時に 7ppb まで下がった後、8ppb～10ppb までは上昇したもの、ほぼ横ばいで推移した。

調査②では、O₃ 濃度は 6-8 時～10-12 時にかけて 22ppb～48ppb と等差的に上昇していたが、南西よりの風が吹いた 10-12 時～12-14 時にかけて急激に上昇し 92ppb となった。その後、南東よりの風になり 14-16 時には 43.5ppb まで急激に減少した。Total VOC 濃度は、2-4 時～10-12 時にかけて 7ppb～17ppb と等差的に上昇していたが、12-14 時には 44ppb と急激に上昇した。なお、調査②のアルデヒド類については、欠測の時間帯があったため、アルデヒド類 2 成分を除いたデータを用いてグラフを作成した。

調査③では、O₃ 濃度が 0-2 時～4-6 時にかけて 2.5ppb まで減少した後、南よりの風が吹いた 8-10 時にかけて 15ppb まで上昇し、14-16 時までほぼ横ばいで推移し

た。その後、東よりの風になり 22-24 時にかけて 5ppb まで緩やかに減少した。Total VOC 濃度は、増減を繰り返しながら 12-14 時に 15ppb まで上昇した。その後、14-16 時～22-24 時まで 9ppb 前後で横ばいに推移した。

調査④では、10-12 時を除いて南よりの風が吹いていた。O₃ 濃度は調査③と似た挙動を示しており、0-2 時～4-6 時にかけて 5ppb まで減少した後、8-10 時にかけて 14ppb まで上昇し、12-14 時までほぼ横ばいで推移した。その後、16-18 時にかけて 6.5ppb まで等差的に減少し、22-24 時まで横ばいで推移した。Total VOC 濃度は、4-6 時～8-10 時にかけて 8ppb～17ppb まで上昇した後、15ppb に減少したが 16-18 時にかけて上昇していき 27ppb まで上昇した。

3.3 オゾン生成能

各 VOC 濃度に最大オゾン生成効率を乗じて、最大オゾン生成能[O₃]max (以下、「最大生成能」という。)を算出した。図 8～図 11 に調査①～④における各時間帯の最大生成能およびオゾン濃度を示す。

調査①は、全体的に最大生成能が低く、大きな増減もなかった。0-2 時に最大値の 86μg-O₃/m³ となったが、2-4 時に 44μg-O₃/m³ まで減少した。その後、増減しながら上昇し 12-14 時に 79μg-O₃/m³ まで上昇した。

調査②は、O₃ 濃度が最大になった 12-14 時に、最大生成能も 212μg-O₃/m³ と最大であった。最大生成能の組成は、アルカンが 103μg-O₃/m³ と約半分を占めており、次いでアルケンが 52μg-O₃/m³、芳香族炭化水素 37μg-O₃/m³ と高かった。また、16-18 時および 18-20 時においては、植物起源炭化水素が最大生成能の約半分を占めていた。

調査③は、8-10 時までには 66μg-O₃/m³～92μg-O₃/m³ の範囲で増減していたが、10-12 時に 111μg-O₃/m³ に上昇しその後 18-20 時にかけて緩やかに減少した。最大生成能の組成は、O₃ 濃度が最大になった 12-14 時にアルデヒド類が 42μg-O₃/m³ 半分近くを占めていた。

調査④は、8-10 時に 116μg-O₃/m³ まで上昇し、10-12 時に 97μg-O₃/m³ まで減少したが、16-18 時にかけて再び上昇し 194μg-O₃/m³ と最大になった。最大生成能の組成は、最大生成能が高くなるにつれ、芳香族炭化水素およびアルケンが高くなった。

3.4 風向別 VOC 濃度および VOC 組成

風向別の各 VOC 成分の平均濃度を図 12 に示す。また、風向別の各 VOC 成分の平均濃度割合を図 13 に示す。調査①～④の風向は北東 (n=7)、東北東 (n=11)、東 (n=3)、東南東 (n=4)、南東 (n=4)、南南東 (n=9)、南 (n=6)、南西 (n=1)、西南西 (n=2)、西 (n=1) の 10 方向であった。

VOC 濃度は、風向が西南西の時に最も高く、次いで南、南西、西の順で高かった。西南西の時は、アルカンの濃度がほかの風向の 3 倍以上、アルデヒド類の濃度が 2 倍以上であった。また、風向が東南東のときに VOC 濃度が最も低かった。

濃度割合をみると、風向が西南西のとき、アルカンが 48% を占めており、ほかの風向 (26%～35%) のときより高かった。また、風向が南東のとき、植物起源炭化水素の濃度割合が 5% を占めており、ほかの風向 (0.5%～2%) のときより高く、アルデヒド類についても 27% を占めており、ほかの風向 (11%～22%) と比較し高かった。

3.5 考察

調査①～④における O₃ 濃度変化を比較すると、調査②の 12-14 時に 92ppb と最高となり、調査①、③、④においては、目立って高濃度となった時間帯はなかった。調査②、③の気温が類似しているため、気温は O₃ 濃度上昇に直接的には影響しないと考えられた。また、調査①～④は風速に大きな違いはなかったため、風速による O₃ 濃度の変化は今回の調査では明らかにできなかった。

一方、O₃ 濃度が上昇していくと考えられる時間帯の日照時間には差が見られ、調査②は 6-8 時～12-14 時まで各時間帯で 1.7 時間～2 時間日照があったが、調査③は 0.6 時間～1.4 時間、調査④の 6-8 時は 2 時間だったものの、8-10 時～12-14 時は 0.2 時間～1.2 時間であった。

また、調査①～④における最大生成能を比較すると、調査②の 12-14 時に 212μg-O₃/m³ と最高となり、10-12 時～12-14 時かけてのアルカン、アルケン、ケトン類の最大生成能の変化が顕著であった。調査④の 12-14 時～16-18 時においても 120μg-O₃/m³～194μg-O₃/m³ と段階的に高くなった。

これらの結果を踏まえると、調査②の 6-8 時～12-14 時の日照時間が長かったことに加え、調査④で最大生成能が高くなった時間帯に日照がほとんどなかった (0 時間～0.2 時間) ことから、調査②で見られた O₃ 濃度上昇は、日照時間および VOC 濃度の上昇が影響したものと考えられた。太陽光照射 (特に紫外線) は、O₃ の生成過程において、二酸化窒素を分解し、酸素と結合する原子状酸素を生み出す上で必要となるため、最大生成能が高い場合でも、日照がないときは O₃ 濃度が上昇しにくいことが示唆された。

調査期間中の風向別 VOC 濃度を見ると、風向が西～南よりのときに高くなったことから、本調査地点における VOC 濃度や最大生成能の上昇は、調査地点の

200m 西を通る国道 357 号線の移動発生源および東京湾臨海部に広がる製鉄工場をはじめとする事業場などの固定発生源に由来するものであると考えられた。

また、アルカンやアルデヒド類が、VOC 濃度や最大生成能の上昇に大きく影響を与えていると考えられた。

文 献

- 1) 千葉市:令和 2 年度大気環境測定結果, 2020
- 2) 千葉市:2019 年度千葉市大気環境測定結果報告書, 2019, 49, 85.
- 3) 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 第 25 号, 2018, 76-77.
- 4) 後藤有紗, 島美倫, 坂元宏成, “千葉市沿岸における揮発性有機化合物 (VOC) 調査”, 千葉市環境保健研究所年報 第 26 号, 2019, 85-87.
- 5) 後藤有紗, 島美倫, 武蔵沙織, “千葉市沿岸における揮発性有機化合物 (VOC) 調査”, 千葉市環境保健研究所年報 第 27 号, 2020, 81-86.
- 6) 環境省: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (2019)

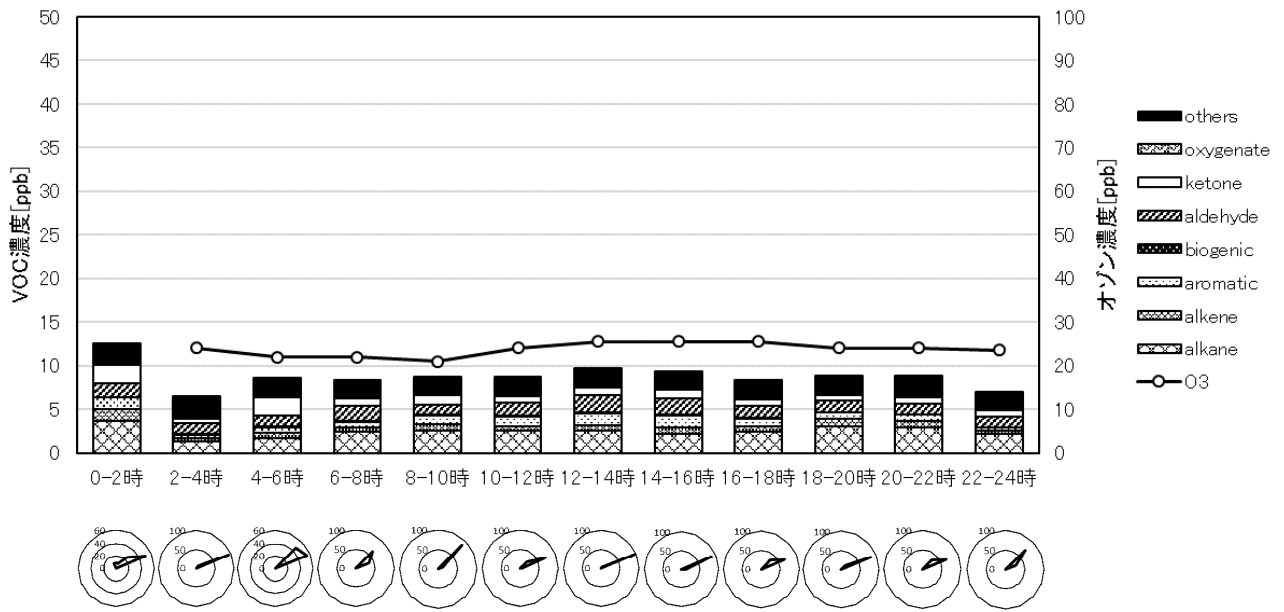


図4 調査①における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

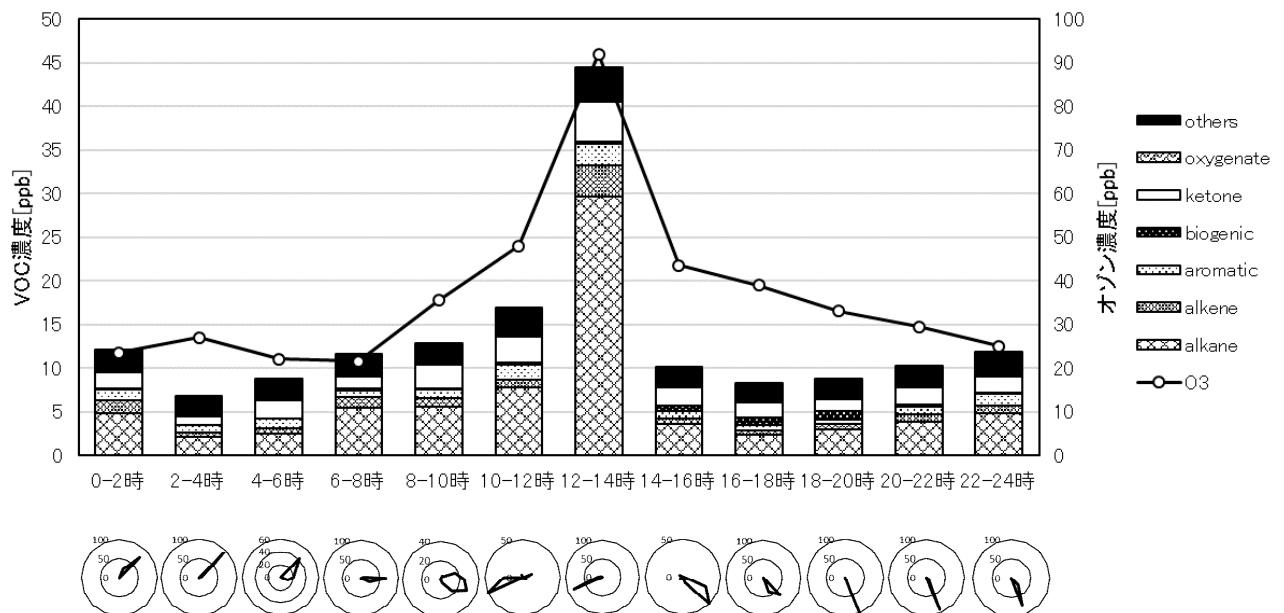


図5 調査②における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

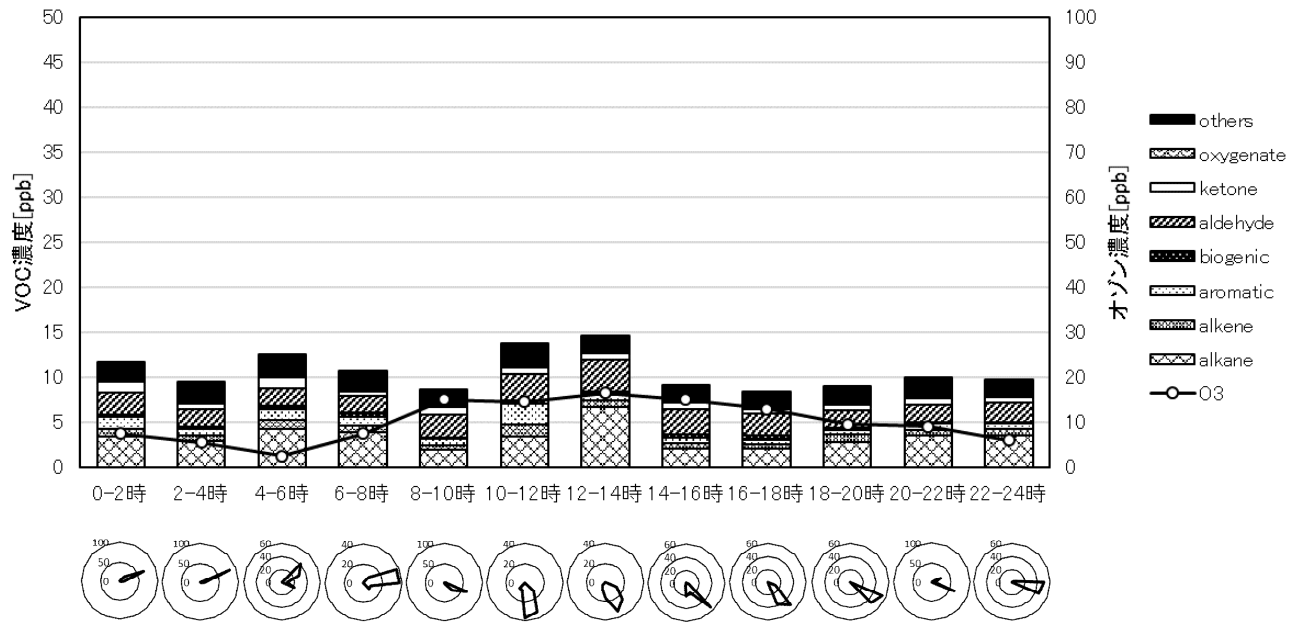


図 6 調査③における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

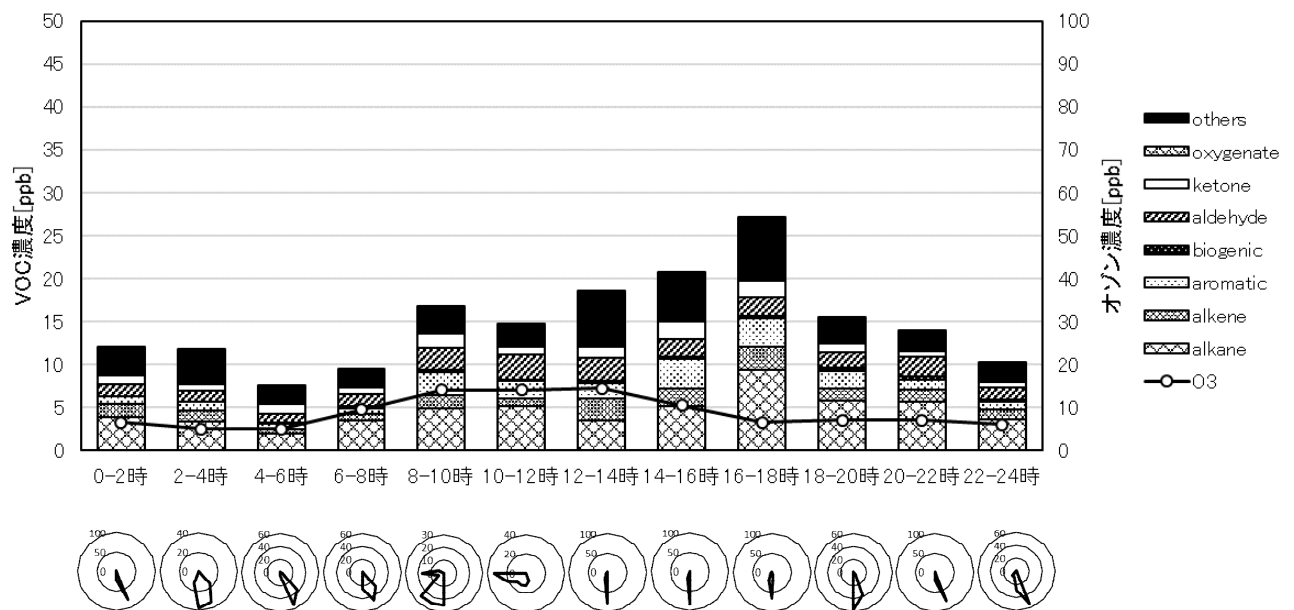


図 7 調査④における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

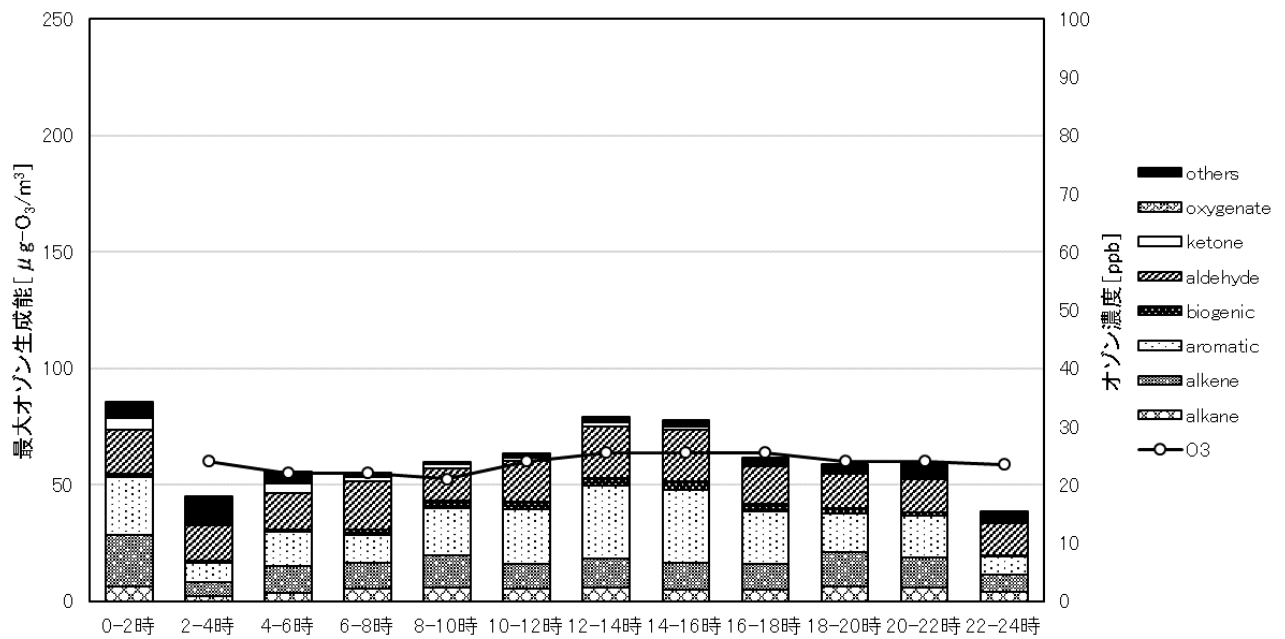


図8 調査①における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

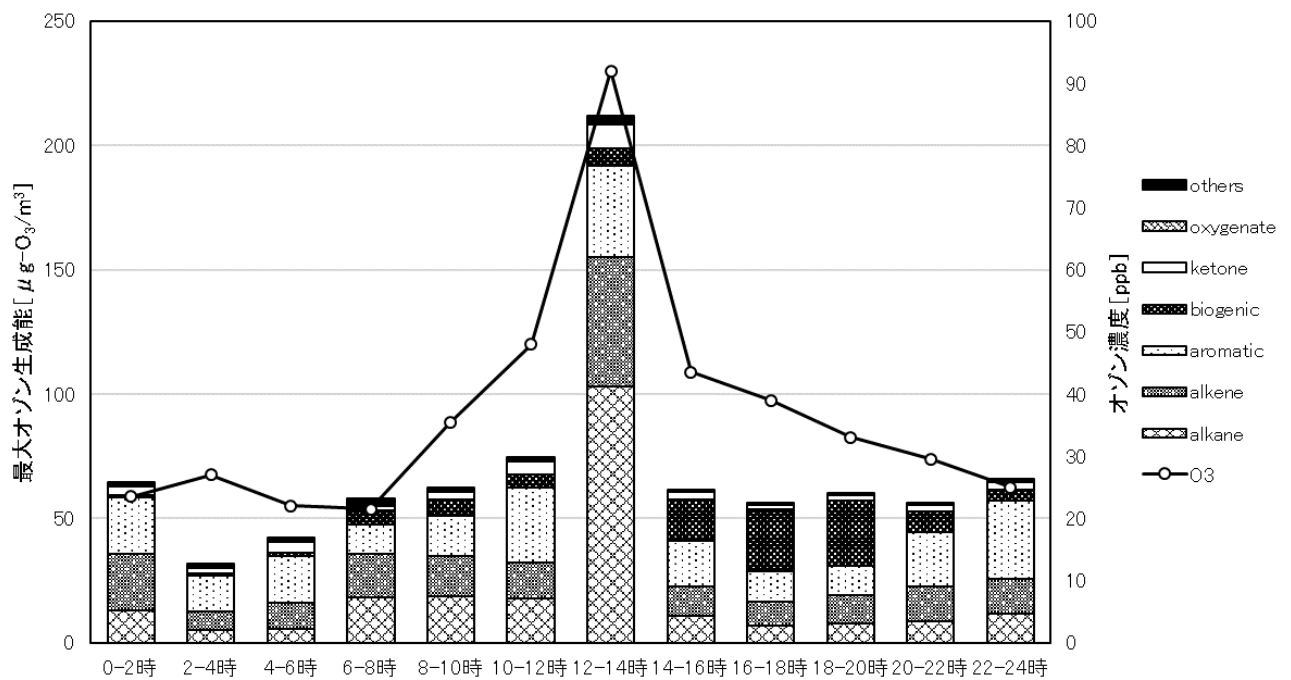


図9 調査②における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

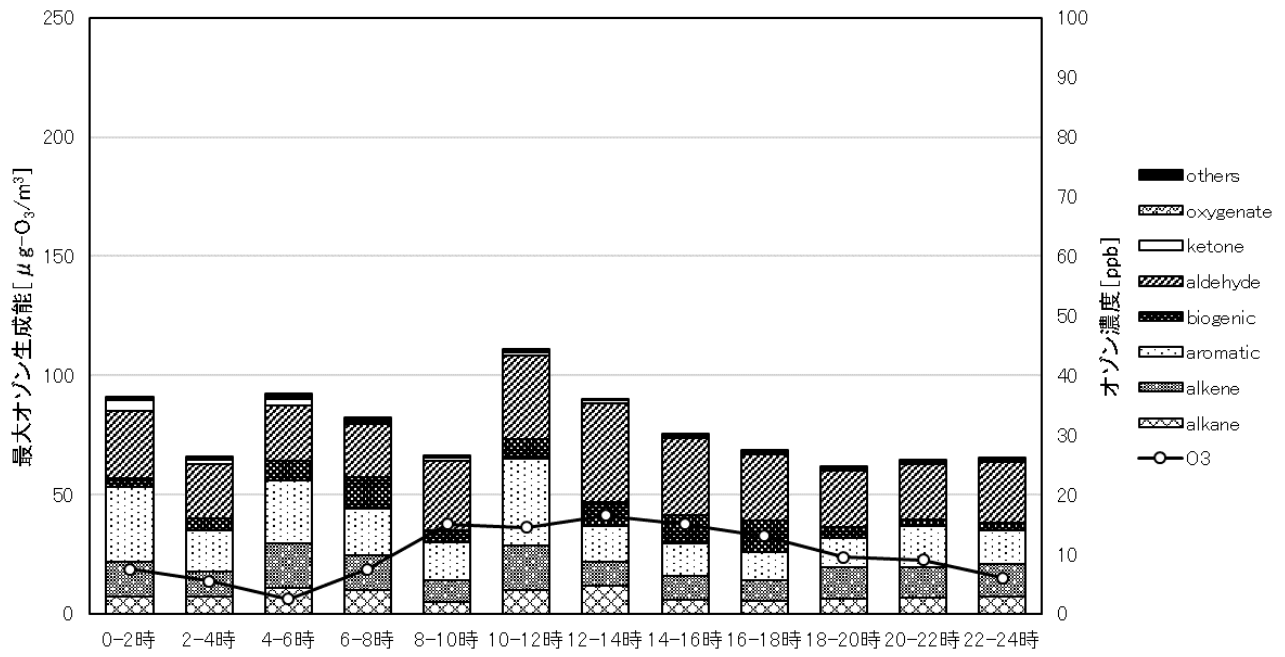


図 10 調査③における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

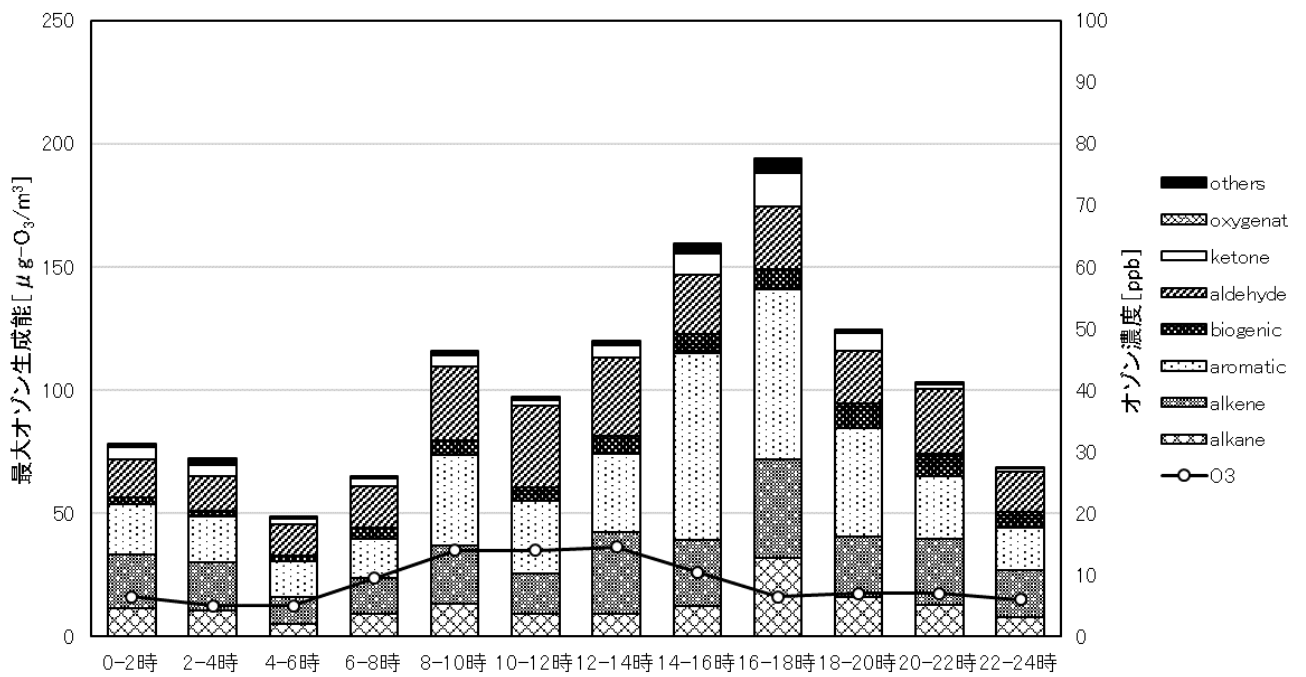


図 11 調査④における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

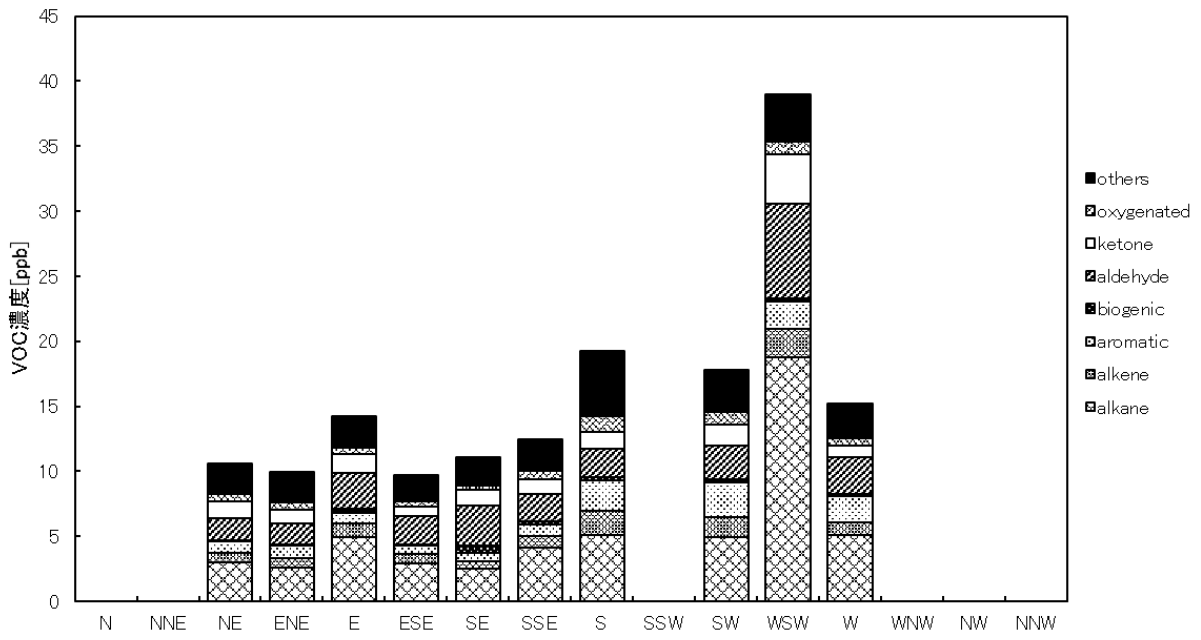


图 12 風向別 VOC 濃度

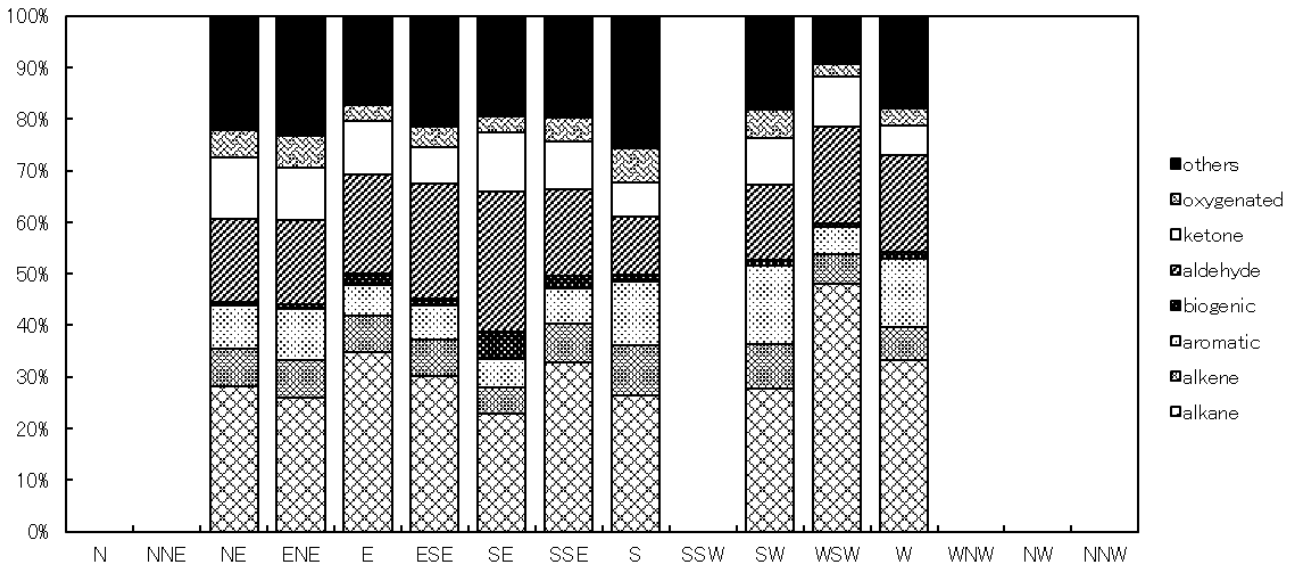


图 13 風向別 VOC 組成