

千葉市沿岸における揮発性有機化合物 (VOC) 調査

栗橋 健、風見 千夏、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、2021 年度はオリンピック期間内である 8 月 5 日、8 月 18 日、8 月 31 日と、10 月 20 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オゾンと VOC の関連について解析を行った。8 月 18 日は最大オゾン生成能が他の調査日より格段に高い一方、オゾン濃度は低くなった。8 月 18 日は他の調査日と比較して風速が速く、ほかの気象条件はおおむね同じ傾向であったことから、オゾンは風速が一定以上あると生成されにくい可能性が示唆された。

Key Words : 光化学オキシダント, VOC, 実態調査

1. はじめに

本市の 2021 年度における光化学オキシダント (Ox) 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⁾。Ox の主成分はオゾンであり、発生原因物質である窒素酸化物 (NOx) と非メタン炭化水素 (NMHC) が減少傾向にある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 Ox 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、Ox や PM2.5 に変化することで知られている。そこで、Ox 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⁾、⁶⁾。2021 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オゾンと VOC の関係について解析を行った。

2. 調査方法

調査は、2021 年 8 月 5 日 (調査①)、8 月 18 日 (調査②)、8 月 31 日 (調査③)、10 月 20 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、オゾン、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) 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オゾン以外)、固相捕集ー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オゾン) に従った⁷⁾。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オゾンについては、1L/min の流量で 2 時間大気を吸引し、BPEー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、②は、最高気温が 30℃を超え、真夏日となった。調査③は、最高気温は 30℃を超えたが、一日を通して日照が少なかった。調査④はほとんどの時間で晴れ、日照があったが、10 月のため最高気温は 22.7℃に留まった。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 10 時まで北東より、以降は南東よりであった。調査②は南西よりであった。調査③は調査①に似て、午前中は北東より、午後は南東よりであった。調査④は北よりであった。風速は、調査①で 0.9～3.4m/s、調査②で 1.5～6.4m/s、調査③で 2.5～3.7m/s、調査④で 0.9～4.9m/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(℃)	33.1	31.7	31.3	22.7
最低気温(℃)	25.8	25.8	22.2	13.2
平均気温(℃)	29.1	28.4	27.4	17.2
日照時間(h)	12.6	10.1	3.4	10.5
日積算降水量(mm)	0	0	0	2

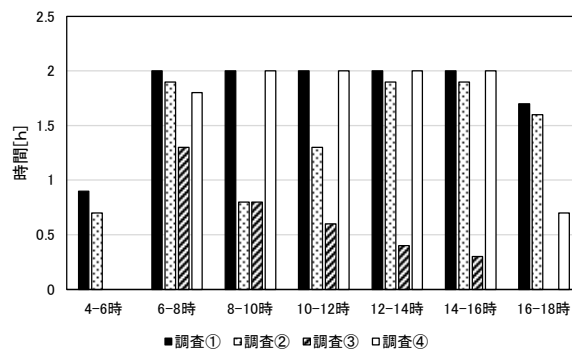


図 2 日照時間

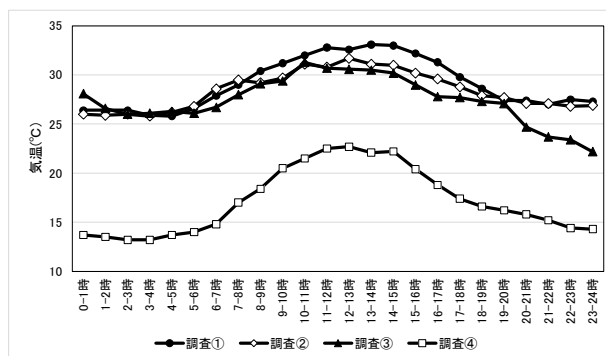


図 3 気温

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	SSE	0.9	SSE	1.7	ENE	2.5	NE	1.1
2-4時	ENE	1.0	ENE	1.5	ENE	3.2	NE	1.3
4-6時	ENE	1.0	S	3.0	NE	2.7	E	0.9
6-8時	ENE	1.4	SSW	3.5	NE	3.4	W	1.7
8-10時	E	2.0	SW	4.7	ENE	3.3	WNW	3.1
10-12時	ESE	2.6	SW	6.0	ENE	2.5	NW	4.4
12-14時	ESE	3.2	SW	5.9	E	3.3	NW	4.9
14-16時	ESE	3.3	SW	6.4	ESE	3.7	NNW	4.7
16-18時	ESE	3.4	SW	5.8	ESE	3.3	NNW	4.1
18-20時	ESE	3.3	SSW	4.8	E	2.5	NNW	4.0
20-22時	ESE	2.1	SW	4.1	NE	3.7	NNW	4.7
22-24時	ESE	1.3	SW	3.7	NE	3.3	NNW	4.5

3. 2 VOC 濃度およびオゾン濃度

図 4～図 7 に調査①～④における各時間帯の VOC 濃度、オゾン濃度および風配図を示す。また、VOC 成分が欠測となった時間帯があったため、その時間帯については図中にその旨を記載した。

調査①では、VOC 濃度は東北東からの風が吹いていた 8 時までには等差的に 23.8ppb まで上昇したが、東～東南東からの風が吹いた 8 時以降は濃度が下がり、10ppb 前後で推移した。オゾン濃度は 10-12 時まで等差的に上昇し、最大 29.5ppb となり、その後はゆるやかに減少した。

調査②では、VOC 濃度は南西の風が吹き始めた 8-10

時から上がり始め 10-12 時には 18.5ppb となった。その後、12-14 時~14-16 時にかけて急激に上昇し、最大 37.3ppb となった。16-18 時には 22.2ppb まで下がり、以降は 19.4~24.6ppb の間で緩やかに推移した。オゾン濃度は、日照があった 8-10 時~14-16 時でも 11~12.5ppb であり、そのほかの時間では 10ppb を下回るなど、一日を通して大きな変化はなかった。

調査③では、VOC 濃度は一日を通して 15ppb 前後で推移していた。オゾン濃度は、日照があった日中に上昇し、10-12 時には 61.5ppb となり、ピークを示した。

調査④では、VOC 濃度は 0-8 時の間に上昇し、ピークは 4-6 時の 35.2ppb であった。オゾン濃度は、8-10 時から上昇し始め、10-12 時~22-24 時まで 34~42.5ppb で推移し、ピークは 12-14 時であった。

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[オゾン]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。また、VOC 成分が欠測となった時間帯があったため、その時間帯については図中にその旨を記載した。

調査①は、朝方の最大生成能が高く、6-8 時の 174 μg -オゾン/ m^3 がピークであり、8-10 時には急激に減少した。10-12 時に一時、94 μg -オゾン/ m^3 まで上昇したが、その後は 49~79 μg -オゾン/ m^3 でほぼ横ばいで推移した。

調査②は、日中の最大生成能が極めて高かった。0-2 時~10-12 時はおよそ等差的に上昇したが、12-14 時に急激に上昇し、14-16 時に 282 μg -オゾン/ m^3 とピークを迎えた。16-18 時以降も 150 μg -オゾン/ m^3 を超える高濃度で推移した。組成は、午後はアルケンが半分近くを占めており、アルカンや芳香族炭化水素も比較的高い値であった。

調査③は、VOC 成分が欠測の時間があった (12-14 時、20-22 時、22-24 時)。10-12 時までは 57~111 μg -オゾン/ m^3 の範囲で増減していたが、10-12 時に 122 μg -オゾン/ m^3 とピークを迎え、その後は緩やかに減少した。最大生成能の組成は、オゾン濃度が最大になった 12-14 時にはアルデヒド類が 81 μg -オゾン/ m^3 とかなり多くの割合を占めており、そのほかの時間も比較的アルデヒドの割合が高かった。

調査④は、朝方の最大生成能が高かった。また、VOC 成分が欠測の時間があった (8-10 時)。0-2 時~6-8 時の間、170~228 μg -オゾン/ m^3 (ピークは 2-4 時) で推移した。その直後の 8-10 時の VOC 成分が欠測であるため等差的に下がったのかは判断できないが、10-12

時の時点では 73 μg -オゾン/ m^3 と急激に下がっており、その後は 43~68 μg -オゾン/ m^3 で推移した。長期的にピークを示していた朝方は、芳香族炭化水素が高い割合を占め、次いでアルケン、アルカンも高かった。

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=6)、東北東 (n=8)、東 (n=4)、東南東 (n=9)、南南東 (n=2)、南 (n=1)、南南西 (n=2)、南西 (n=7)、西 (n=1)、西北西 (n=1)、北西 (n=2)、北北西 (n=5) の 12 方向であった。

VOC 濃度は、風向が西の時に最も高く、次いで南西、北東の順で高かった。また、風向が南のときに VOC 濃度が最も低かった。

濃度割合をみると、風向が西、南西の時は共に、アルカンが 40% を占めており、ほかの風向の時 (19~33%) と比較して高かった。また、風向が南西のときは、芳香族炭化水素も 22.1% とほかの風向の時 (12.0~20.0%) よりも高かった。アルケンについては、風向が南西のとき 13.5%、南のとき 15.7%、南南西のとき 14.3% と、ほかの風向のとき (2.0~4.8%) よりも高かった。

3.5 考察

調査①~④におけるオゾン濃度変化を比較すると、調査③の 10-12 時に 61.5ppb と最高となり、調査①、②、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③、④を比べると、最大生成能は調査④が上回っており、日照時間も調査④のほうが長い、調査③のほうがオゾン濃度は高くなった。調査④は 10 月下旬に測定を行ったことから、気温が他の測定日と比較し低かったため、気温がオゾン濃度上昇に影響したと考えられた。

また、太陽光照射 (特に紫外線) は、オゾン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。そのため、日照の有無はオゾン生成量と正の相関があると考えられている。今回の調査では、調査①と調査③は気温、最大生成能、風速にはそれほど差がなく、日照時間に調査①が 12.6 時間、調査③では 3.4 時間と大きな差があるが、オゾン濃度が高くなったのは日照の少ない調査③であった。そのため、日照以外の要因がオゾン生成に関与したと考えられる。

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 14-16 時に 282 μg -オゾン/ m^3 と最高となり、10-12 時~12-14 時にかけてのアルケン、10-12 時~14-16 時にかけてのアルカンの最大生成能の変化が顕

著であった。

しかし、調査②の 10-12 時～14-16 時のオゾン濃度は最高 12.5ppb と低く、また横ばいであった。この時間帯は、風速が 5.9～6.4m/s と速かったことから、オゾン濃度の上昇は、風速が緩やかで大気が滞留することが要因の 1 つと考えられた。

調査期間中の風向別 VOC 濃度を見ると、風向が西～南西よりのときに高くなったことから、本調査地点における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の可能性が示唆された。また、南西方面からの風は、偏西風によるものである可能性もあり、風上に位置する別の地域に属する事業場等が発生源として寄与している可能性もあるため、今後は、千葉市周辺に位置する別の地域のデータも加味して、原因究明していきたい。

文 献

- 1) 千葉市, 令和 3 年度大気環境測定結果, 2021
- 2) 千葉市, 2020 年度千葉市大気環境測定結果報告書, 2020, p.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, pp.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, pp.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, pp.81-86.
- 6) 風見千夏, 後藤有紗, 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 28 号, 2021, pp.79-87
- 7) 環境省, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 2019, pp. (1-2-1) 1- (1-2-1) 21, (1-4-1) 1- (1-4-1) 9.

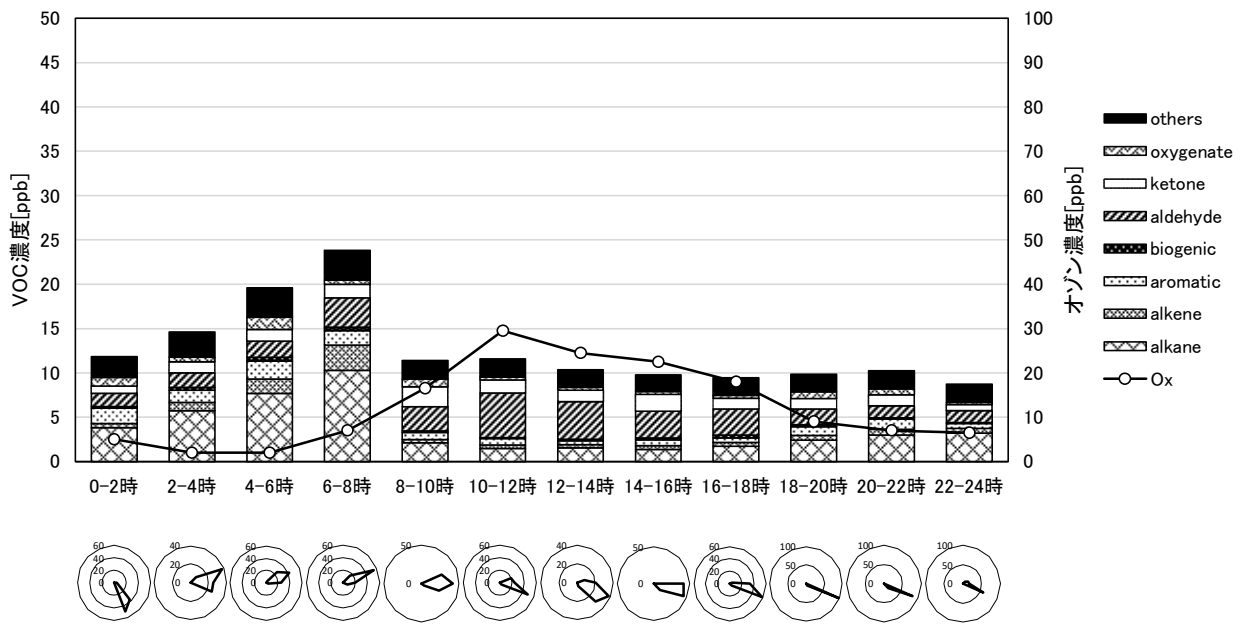


図 4 調査①における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

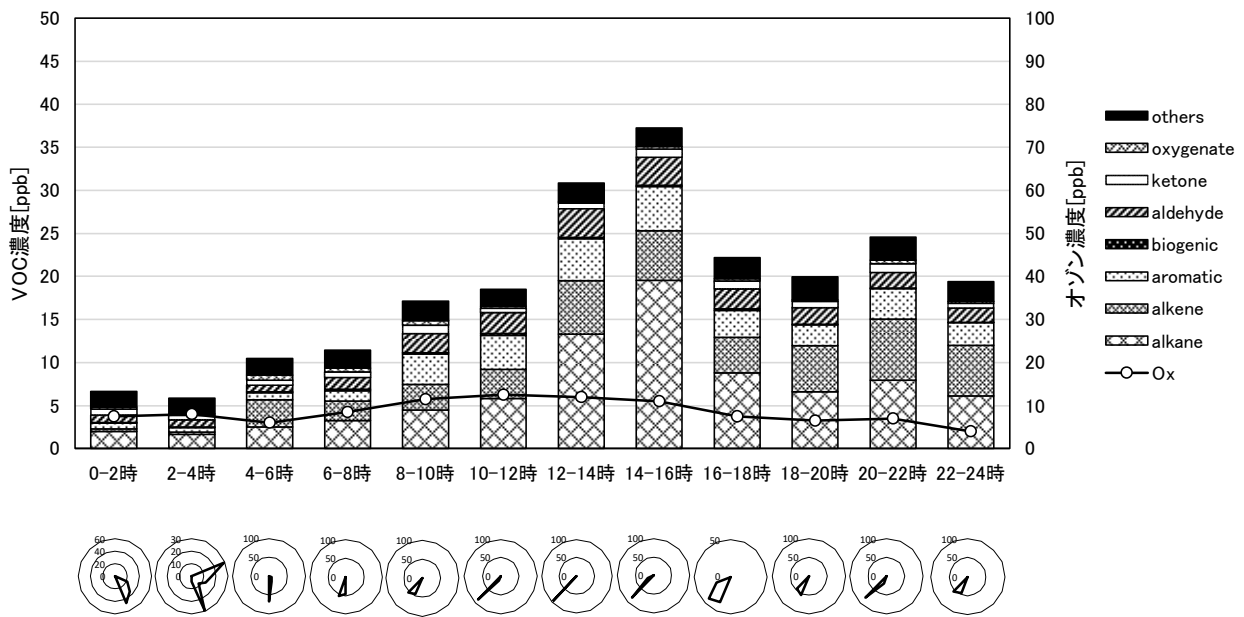


図 5 調査②における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

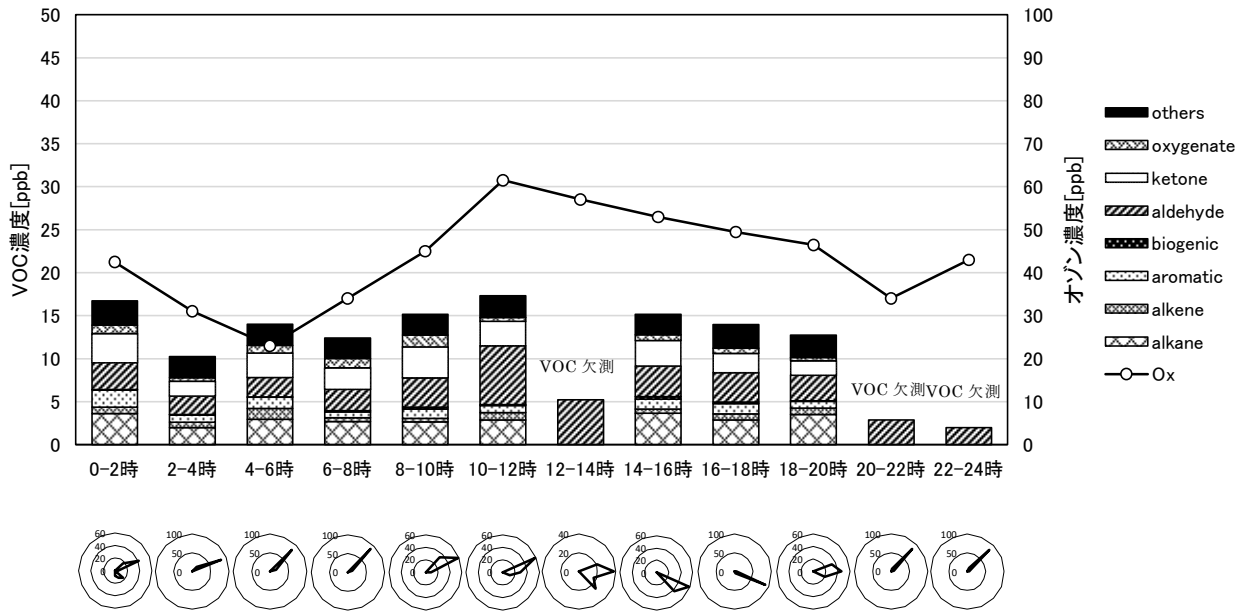


図6 調査③における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

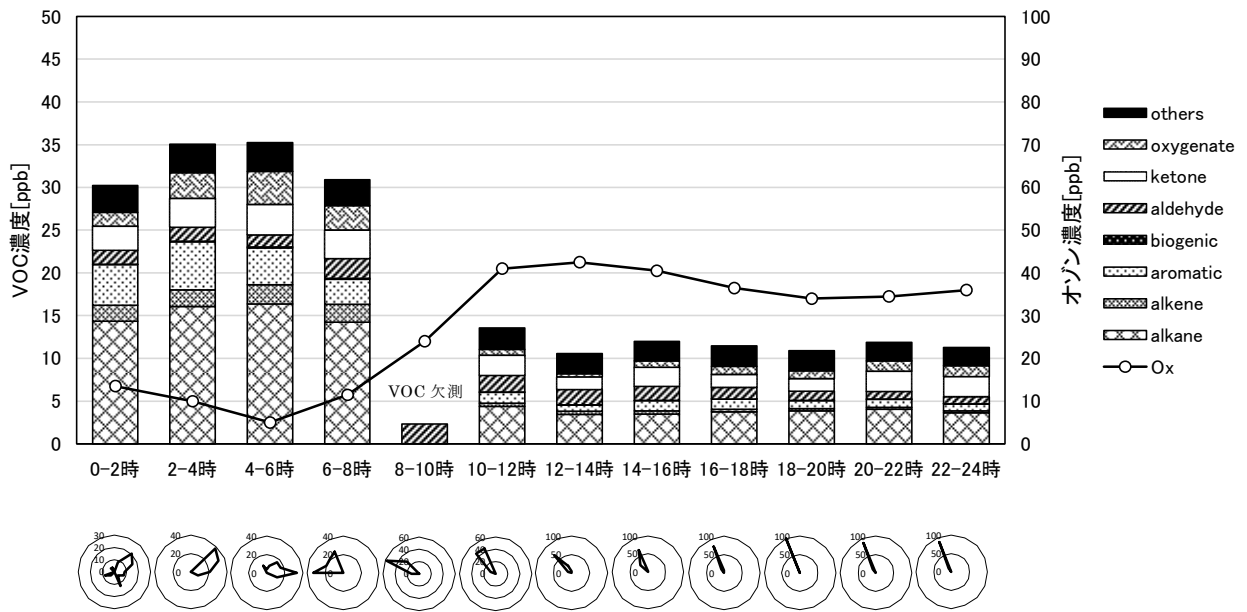


図7 調査④における VOC 濃度、オゾン濃度および風配図

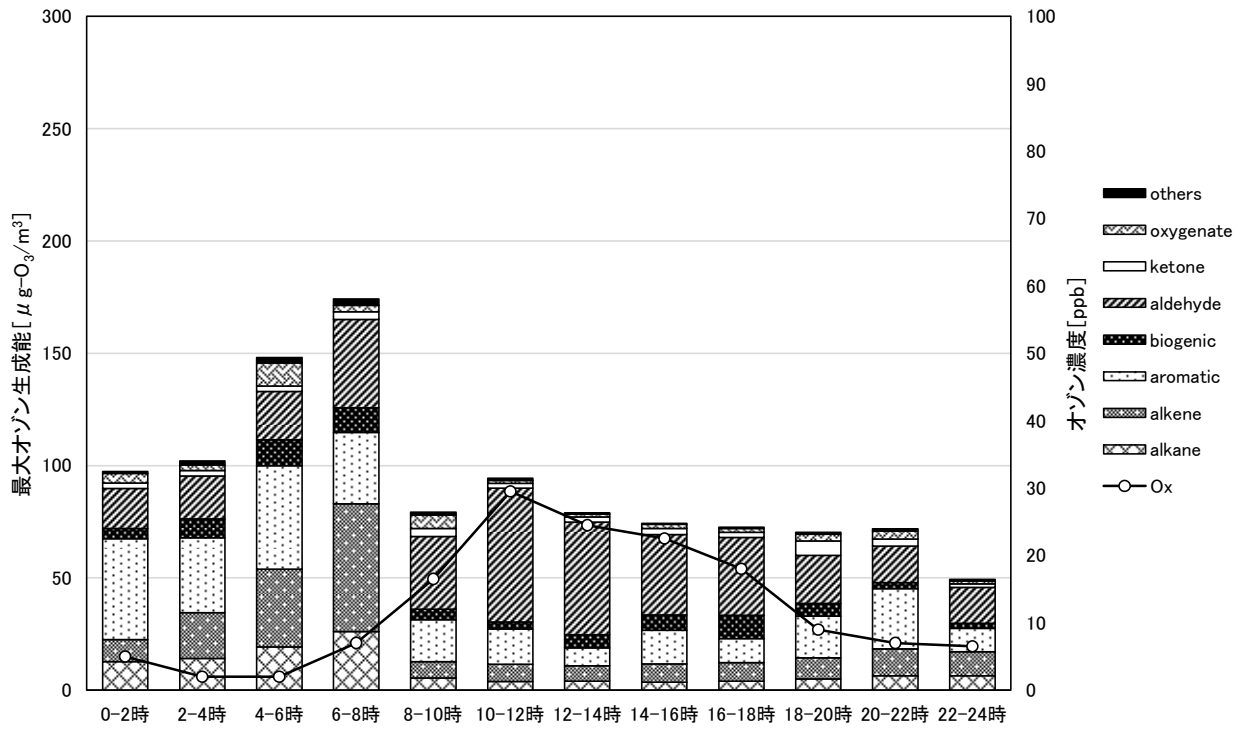


図8 調査①における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

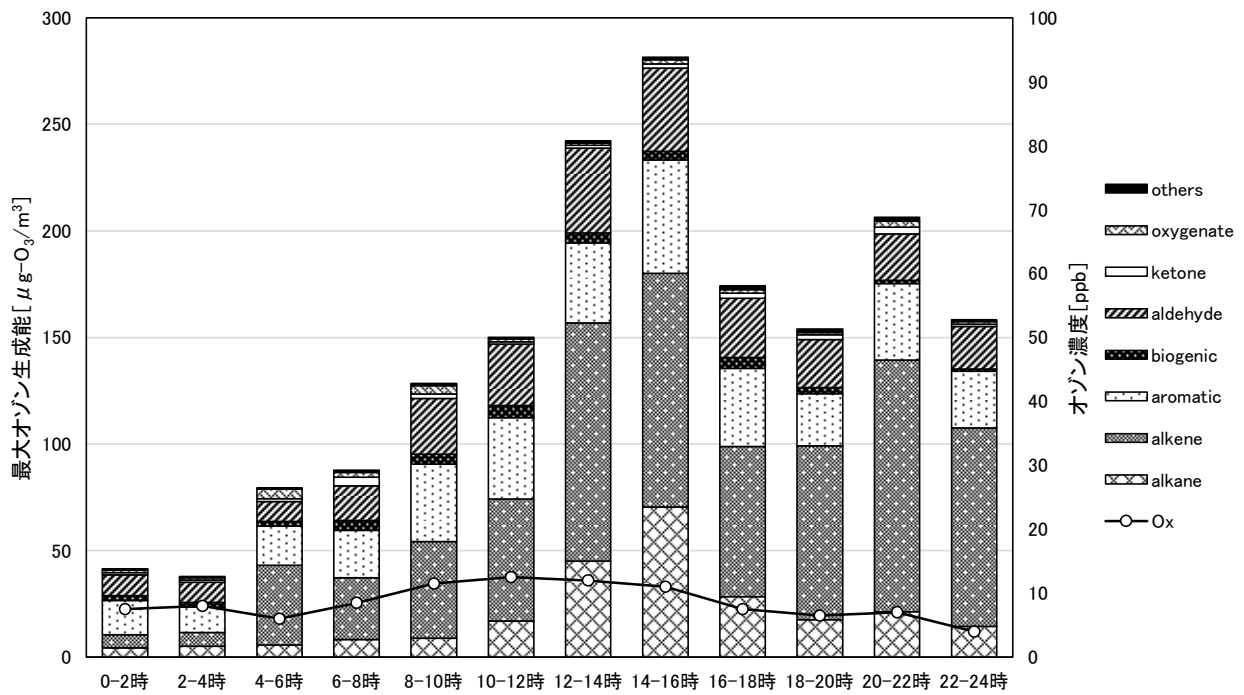


図9 調査②における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

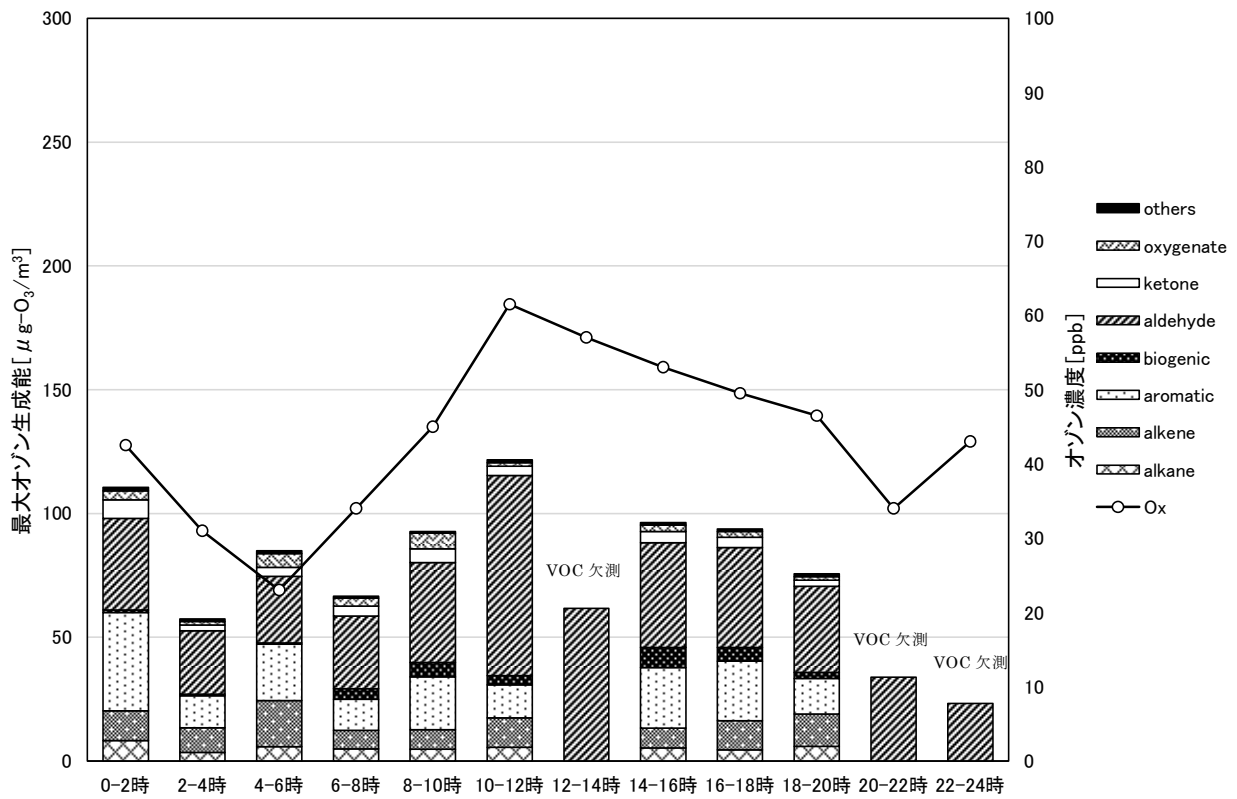


図 10 調査③における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

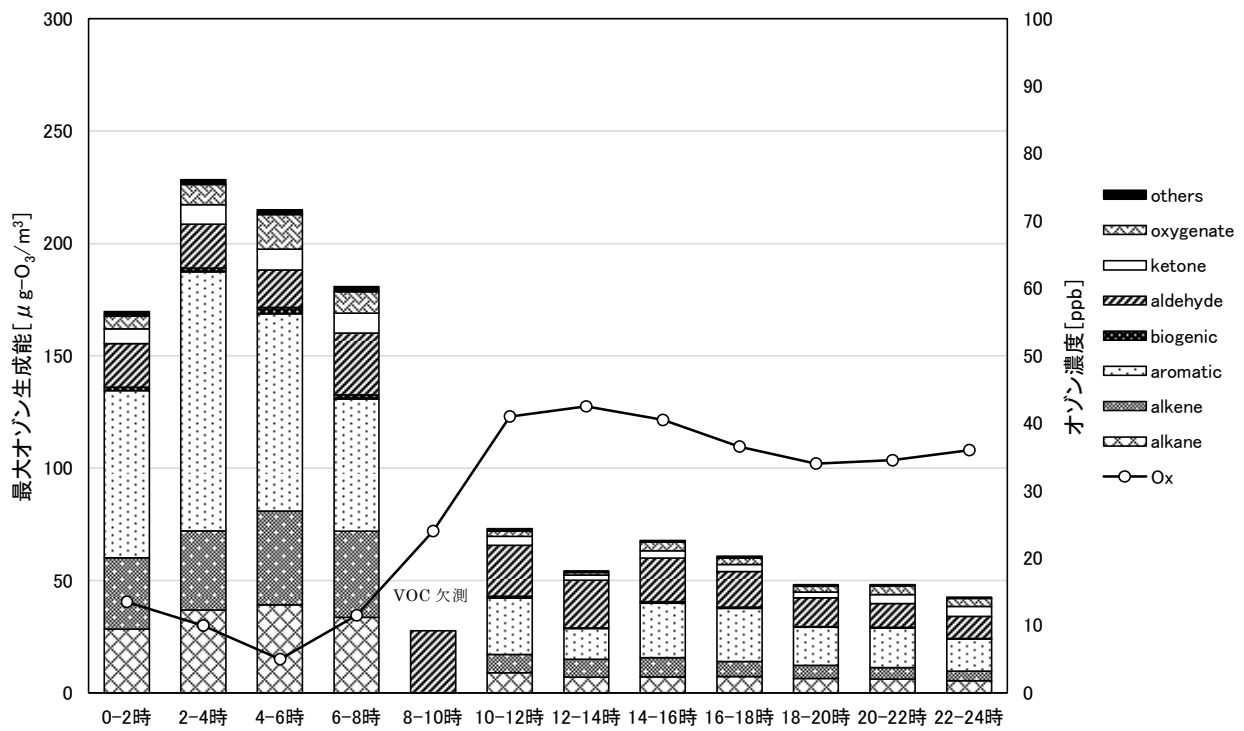


図 11 調査④における最大オゾン生成能およびオゾン濃度

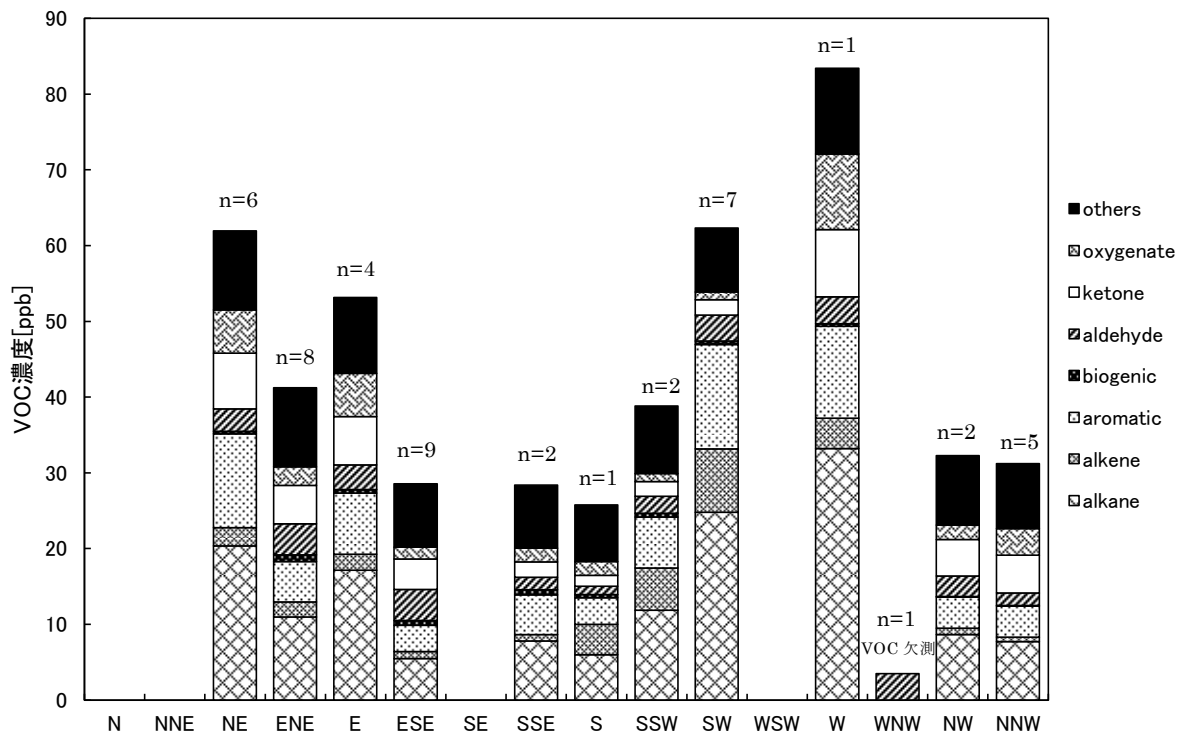


図 12 風向別 VOC 濃度

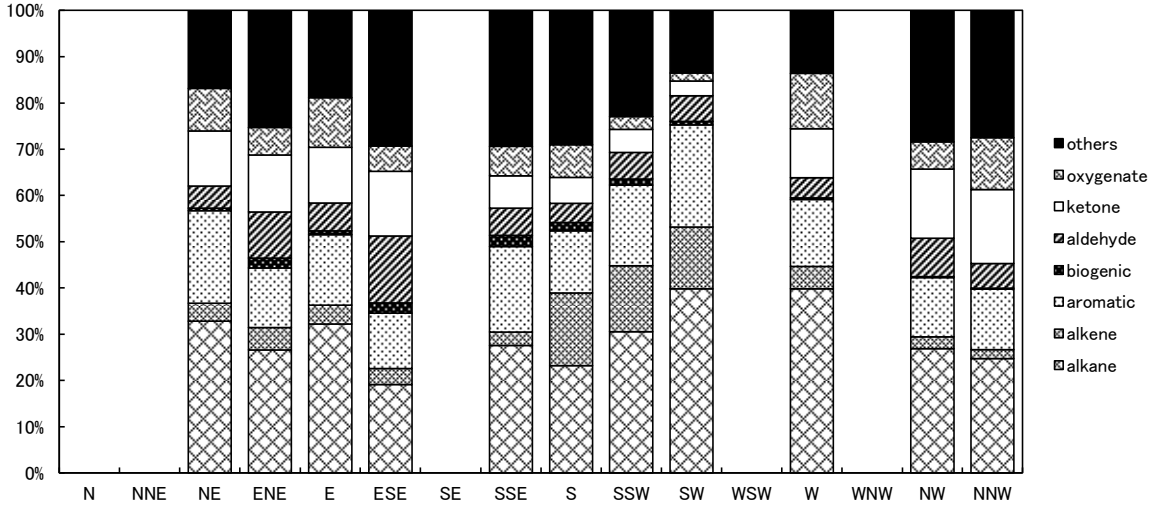


図 13 風向別 VOC 組成(WNW は VOC 成分欠測につき記載なし)