

川崎市における揮発性有機化合物のオゾン生成評価

Evaluation of Ozone Formation of Volatile Organic Compounds in Kawasaki City

吉川 奈保子
西村 和彦

Nahoko YOSHIKAWA
Kazuhiko NISHIMURA

池田 好美
青木 和昭

Yoshimi IKEDA
Kazuaki AOKI

要旨

揮発性有機化合物は、光化学オキシダントの主成分であるオゾンの原因物質のひとつである。モニタリング調査の結果を活用し、各揮発性有機化合物成分濃度の年平均値と最大オゾン生成能から最大オゾン生成濃度を算出してオゾン生成の寄与について比較評価を行った。評価対象物質の中ではトルエンやキシレンなどの芳香族化合物が最大オゾン生成濃度では大きな割合を占めていた。さらに、最大オゾン生成濃度の経年推移を確認したところ、上位物質に大きな変化はなく、合計値は減少傾向にあった。

キーワード： 揮発性有機化合物、光化学オキシダント、最大オゾン生成能

Key words : Volatile organic compounds, Photochemical oxidant, Maximum incremental reactivity

1 はじめに

揮発性有機化合物（以下、「VOC」という。）は、それ自体が有害性を有するだけではなく、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質のひとつである。光化学オキシダントは現在川崎市の全一般環境大気測定局で環境基準が非達成であり、その主要成分であるオゾンは窒素酸化物（以下、「NO_x」という。）とVOCとの光化学反応により生成すると考えられている。VOCのオキシダント生成への影響を検討する場合、VOCの種類により大気中濃度、光化学反応のしやすさが異なることから、オキシダント生成のリスクを評価するためには、各VOC濃度とその物質のオキシダント生成能を考慮しなくてはならない。

本市では、キャニスター採取-ガスクロマトグラフ質量分析法によりVOCのモニタリング調査を実施しており¹⁾、その調査結果を活用し、VOCのオゾン生成の寄与について比較評価を行った。なお、評価には最大オゾン生成能²⁾ (Maximum Incremental Reactivity) (以下、「MIR」という。)を用いた。

2 評価方法

2.1 評価対象物質

評価対象物質を表1に示す。

表1 評価対象物質

物質名	優先取組物質	MIR ²⁾	物質名	優先取組物質	MIR ²⁾
ベンゼン	○	0.72	プロモメタン		0.02
トリクロロエチレン	○	0.64	1,2-ジプロモエタン		0.10
テトラクロロエチレン	○	0.03	スチレン		1.73
ジクロロメタン	○	0.04	エチルベンゼン		3.04
アクリロニトリル	○	2.24	m-キシレン及びp-キシレン		7.80*
塩化ビニルモノマー	○	2.83	o-キシレン		7.04
クロロホルム	○	0.02	3-エチルトルエン		7.39
1,2-ジクロロエタン	○	0.21	4-エチルトルエン		4.44
1,3-ブタジエン	○	12.61	1,3,5-トリメチルベンゼン		11.76
塩化メチル	○	0.04	1,2,4-トリメチルベンゼン		8.87
トルエン	○	4.00	1,1,1-トリクロロエタン		0.01
クロロエタン	○	0.29	四塩化炭素		0.00
3-クロロ-1-プロペン		12.22	HFC-134a		0.00
1,1-ジクロロエチレン		1.79	HFC-225ca		0.00
1,1-ジクロロエタン		0.07	HFC-225cb		0.00
cis-1,3-ジクロロプロペン		3.70			
trans-1,3-ジクロロプロペン		5.03			
クロロベンゼン		0.32			
1,2-ジクロロプロパン		0.29			
1,1,2-トリクロロエタン		0.09			
p-ジクロロベンゼン		0.18			
o-ジクロロベンゼン		0.18			

*: m-キシレン及びp-キシレンの平均値

評価対象物質はモニタリング調査の対象物質のうち、MIRが入手できる37物質とした。また、併せてMIRの値も表1に示す。なお、m-キシレン及びp-キシレンはそれぞれのMIR (m-キシレン: 9.75、p-キシレン: 5.84)の平均値を示した。

2.2 モニタリング調査地点

モニタリング調査地点を図1に示す。一般環境調査地点として中原一般環境大気測定局（以下、「中原測定局」という。）及び多摩一般環境大気測定局（以下、「多摩測定局」という。）、沿道調査地点として池上自動車排出ガス測定局（以下、「池上測定局」という。）、固定発生源周辺調査地点として大師一般環境大気測定局（以下、「大師測定局」という。）の計4地点である。



図1 調査地点

2.3 評価方法

VOCのモニタリング調査は毎月1回(24時間試料採取)、年12回の調査をしている¹⁾。各VOC成分濃度の年平均値に、表1に示したMIR値を乗じて最大オゾン生成濃度を算出した。MIRとは、ある成分の単位重量が大気中に放出された場合に増加するオゾン生成量を種々の条件下で求めた際の最大値である。なお、キシレンはm-キシレン及びp-キシレン並びにo-キシレンの最大オゾン生成濃度を

それぞれ算出し、その合計値をキシレンの最大オゾン生成濃度とした。

3 評価結果

3.1 各 VOC 成分濃度及び最大オゾン生成濃度の比較

2012 年度のモニタリング調査結果を用いて各調査地点における各 VOC 成分濃度と最大オゾン生成濃度の比較を行った。図 2 に各 VOC 成分濃度割合を、図 3 に最大オゾン生成濃度割合を示す。図の成分にはそれぞれの上位 9 物質とその他という形式で表した。

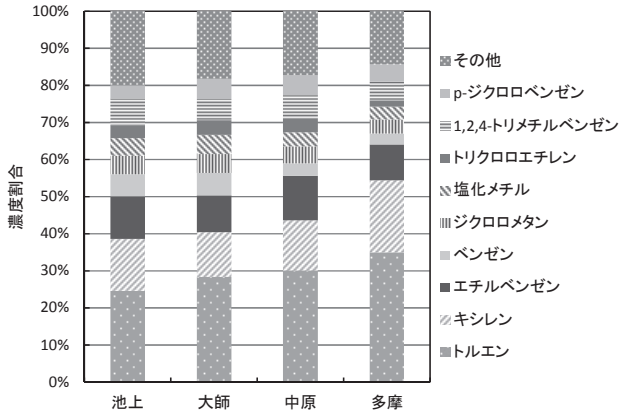


図 2 各調査地点の各 VOC 成分濃度割合

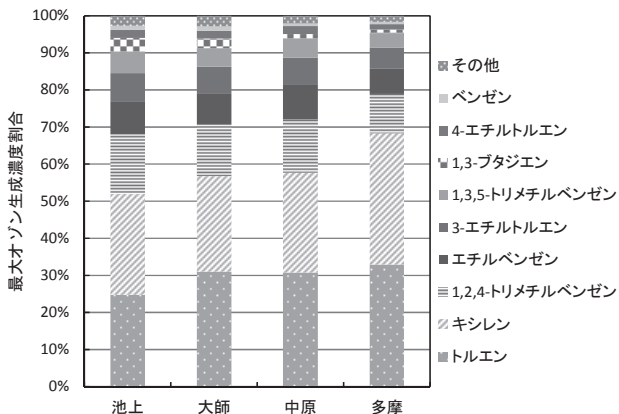


図 3 各調査地点の最大オゾン生成濃度割合

これらを比較すると、どちらの図においても上位 2 物質は全調査地点でトルエンとキシレンとなっているが、最大オゾン生成濃度においてはキシレンの割合が増加しており、オゾン生成への寄与が大きいことが示唆された。

さらに、各 VOC 成分濃度ではベンゼンやジクロロメタンが大きな割合を占めているが、最大オゾン生成濃度では 1,2,4-トリメチルベンゼンや 3-エチルトルエンなどの芳香族化合物の割合が大きくなっていった。

また、各 VOC 成分濃度では 1,3-ブタジエンは上位 9 物質に入っていないのに対し、最大オゾン生成濃度では池上及び大師測定局において比較的割合が大きくなっていった。

以上のことから、各 VOC 成分濃度と最大オゾン生成濃

度では上位物質の構成比が大きく異なっており、最大オゾン生成濃度では芳香族の割合が大きくなっていることが確認できた。つまり、濃度の高い VOC の排出対策だけではオキシダント対策としては不十分である可能性が示唆された。

3.2 最大オゾン生成濃度と光化学オキシダント濃度の経年推移

最大オゾン生成濃度割合の 2003 年度から 2012 年度までの経年推移を図 4 に示す。全調査地点でトルエンの割合が減少傾向にあることが分かる。これは、他の物質に比べトルエン濃度の減少幅が大きかったためであると考えられる。また、上位 9 物質の順位を確認したところ、1,3-ブタジエンの割合が増減してはいるものの、順位に大きな変化はみられなかった。

以上のことから、オキシダント生成に寄与の大きい物質の構成比は大きく変動していないことが分かった。このことから、評価対象物質の中では、トルエンやキシレンなどの芳香族化合物がオゾン生成への寄与が大きいと考えられる。

最大オゾン生成濃度及び光化学オキシダント濃度の年平均値（昼間 5 時～20 時の 1 時間値の年平均値）の 2003 年度から 2012 年度までの経年推移を図 5 に示す。また、併せて NOx 濃度の年平均値の推移も図 5 に示した。なお、池上測定局では光化学オキシダント濃度の測定は行っていないため、ここでは大師、中原及び多摩測定局の結果のみを示す。

これらの図を見ると、全調査地点で 2003 年度と比較して、トルエン及びキシレンの濃度が減少しているため、最大オゾン生成濃度は減少傾向にあった。これは 2006 年度から VOC 排出抑制制度が始まったことによる取り組みの効果と、社会動向の変化などによる生産活動の減少がその要因の一つと考えられる。一方、NOx 濃度も全調査地点で減少傾向にあった。

しかしながら、最大オゾン生成濃度、NOx 濃度ともに減少傾向にあるにもかかわらず（なお、非メタン炭化水素濃度も減少傾向にある³⁾）、光化学オキシダント濃度は全調査地点でやや増加の傾向にあった。従って、評価対象物質の最大オゾン生成濃度の減少からは、実際の光化学オキシダント濃度の傾向について説明できない。VOC 濃度及び NOx 濃度と光化学オキシダント濃度の関係については、VOC と NOx 濃度の比率が光化学オキシダント濃度に影響しているとも考えられている⁴⁾。さらに、NOx はオゾンとの反応によりオゾンの分解に寄与するため、NOx 濃度の減少がオゾン濃度の増加に寄与している可能性も考えられる⁴⁾。また、オキシダント生成にはこれらの濃度の影響だけではなく、気温や日照時間、風向、風速などの様々な要因が影響しているとも考えられる。

オキシダントの生成に関しては明らかにされていない点も多く、今後オキシダント濃度が高くなる夏季に詳細な検討を行っていくことなどが必要であると考えられる。

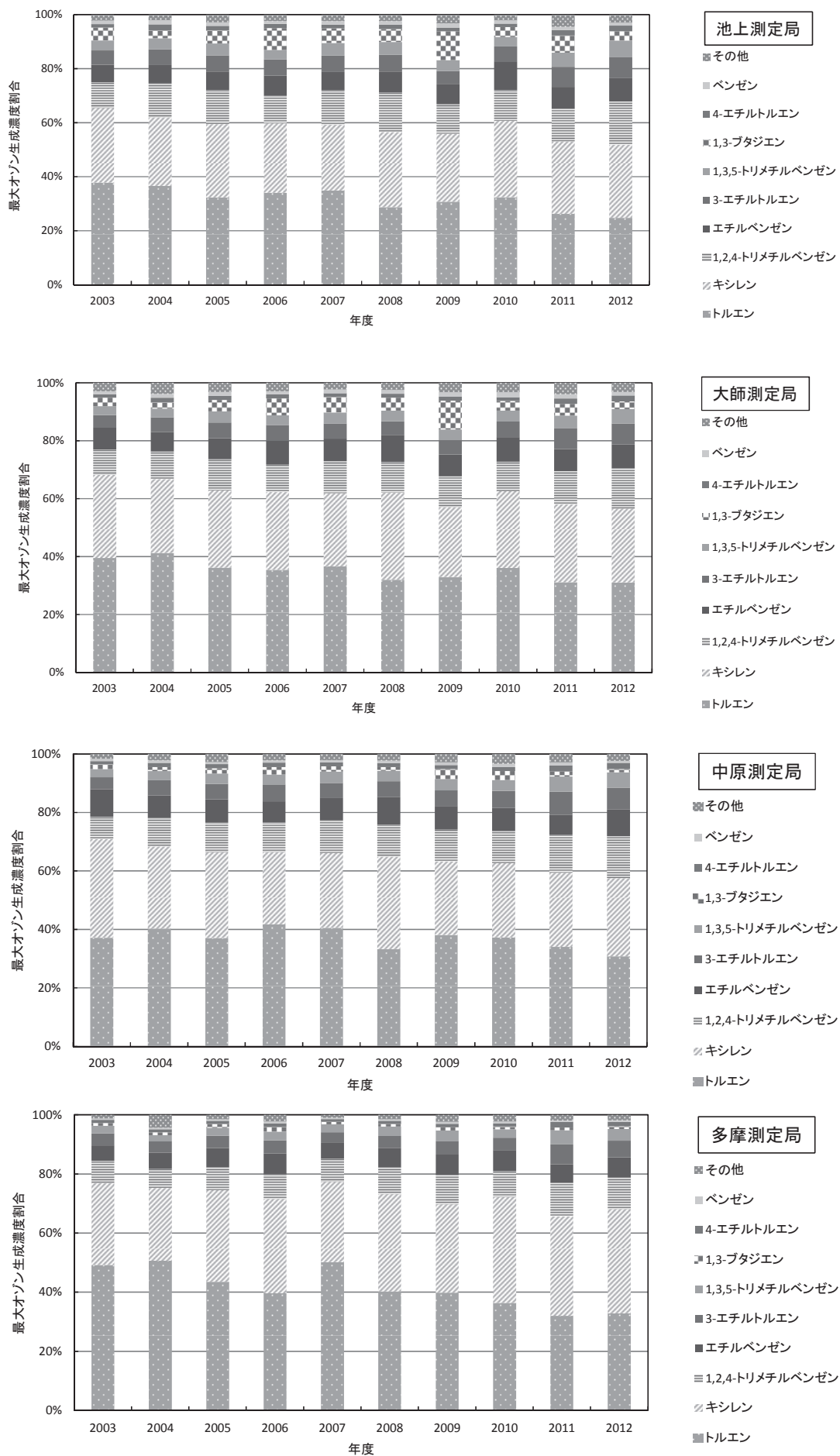
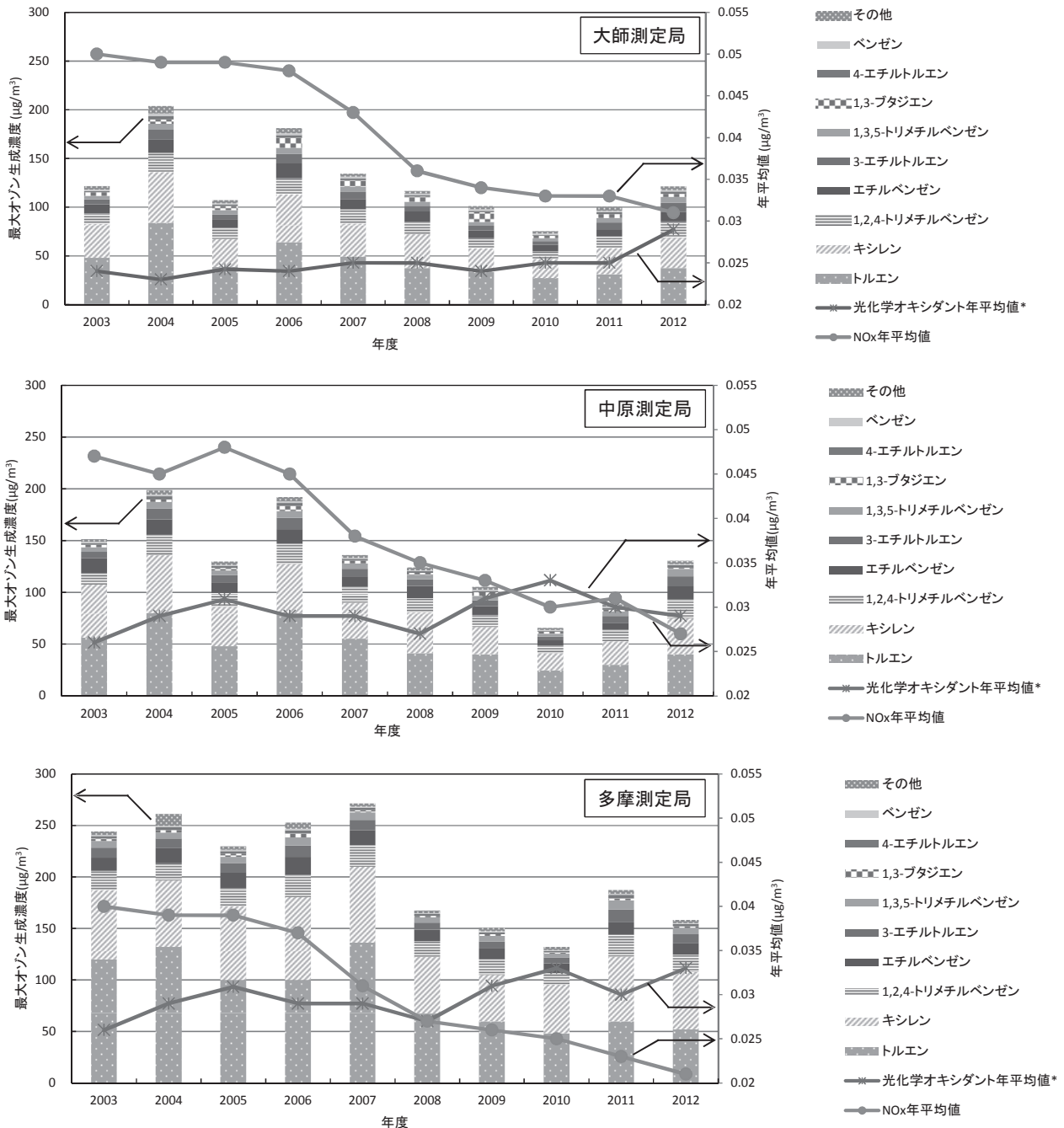


図4 最大オゾン生成濃度割合の経年推移



*光化学オキシダント年平均値は昼間5時~20時の1時間値の年平均値である

図5 最大オゾン生成濃度、光化学オキシダント濃度及びNOx濃度の経年推移

4 まとめ

モニタリング調査結果を活用し、VOCのオゾン生成の寄与について比較評価を行った。

今回の評価対象物質の中ではトルエンなどの芳香族化合物が最大オゾン生成濃度で大きな割合を占めていた。また、2003年度から2012年度までの最大オゾン生成濃度割合の経年推移をみると、上位物質に大きな変動はみられなかった。最大オゾン生成濃度、光化学オキシダント濃度及びNOx濃度の経年推移を比較すると、最大オゾン生成濃度、NOx濃度ともに減少傾向にあるにもかかわらず、光化学オキシダント濃度はやや増加の傾向にあった。

オキシダントの生成に関しては明らかにされていない点が多いため、今後さらに詳細な検討を行っていく必要

があると考えられる。

文献

- 1) 吉川奈保子、池田好美、西村和彦、青木和昭：川崎市における大気中揮発性有機化合物調査結果（2012年度）、川崎市環境総合研究所年報、第1号、42~47（2013）
- 2) California Environmental Protection Agency: Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Value
- 3) 川崎市公害監視センター：2011年度 川崎市の大気環境(2011)
- 4) 大原利真：日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究、国立環境研究所研究報告、第195号（2007）