

光化学オキシダント高濃度日における揮発性有機化合物の調査結果(2024年度)

Results of Volatile Organic Compounds Survey on High Photochemical Oxidant Concentration Days

鈴木 義浩
野村 あづみ
喜内 博子

SUZUKI Yoshihiro
NOMURA Azumi
KINAI Hiroko

田中 貴裕
小林 勉

TANAKA Takahiro
KOBAYASHI Tsutomu

要旨

川崎市内3地点で大気中揮発性有機化合物の調査を行い、本市で光化学スモッグ注意報が発令された2024年7月4日の事例について、解析を行った。各揮発性有機化合物の重量濃度に最大オゾン生成能を乗じたオゾン生成ポテンシャルを用いて光化学オキシダントの高濃度要因を推察した結果、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、プロピレン、エチレンが光化学オキシダントの生成に影響している可能性が示された。

キーワード：光化学オキシダント、揮発性有機化合物、窒素酸化物、非メタン炭化水素、ポテンシャルオゾン
Key words : Photochemical oxidant, Volatile organic compounds, Nitrogen oxide, Non-methane hydrocarbon, Potential ozone

1はじめに

本市における大気環境中の光化学オキシダント(O_x)、窒素酸化物(NO_x)、非メタン炭化水素(NMHC)、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化炭素(CO)、浮遊粒子状物質(SPM)、微小粒子状物質(PM2.5)の経年推移を図1に示す。 O_x を除く全ての項目は低下傾向にあるが、 O_x は横ばい傾向にある。 O_x は揮発性有機化合物(VOC)や NO_x が光化学反応を起こすことにより生成され、0.12ppm以上の濃度が継続する場合に光化学スモッグ注意報が発令される。

光化学スモッグは、目や呼吸器系などに刺激を与え、目がチカチカする、息苦しいなどの健康影響を及ぼすおそれがある。加えて、 O_x の主成分であるオゾンは、放射強制力が二酸化炭素、メタンに次いで3番目に大きいほか、植物の生育に悪影響を及ぼし植物による二酸化炭素吸収を阻害するため、気候変動の観点でも影響が懸念されている¹⁾。

南関東圏における O_x 生成には、原因物質であるVOCと NO_x のうちVOCの影響が大きいことがこれまでの研究で明らかとなっている²⁾。光化学スモッグ対策の一環として、国は2004年に大気汚染防止法を改正し、VOC排出規制を2006年から施行した。更に、VOCに係る排出規制と事業者の自主的取組を共に推進し、適切に組み合わせるベスト・ミックスにより、2010年度までに固定発生源からのVOC排出総量を2000年度比で3割程度削減を目指した結果、全国で44%、本市で46%削減を達成した³⁾。

本市においては、VOCと NO_x の排出削減効果を把握するための指標として、 O_x 環境改善評価指標値を独自に設定している⁴⁾。この指標は光化学スモッグ注意報が発令される4月から10月までの日中の O_x の生成量(当日6時～20時の昼平均から、前日21時～当日5

時の夜平均を引いて算出した値)に着目しており、3年移動平均の推移は図2のとおりである。2004～2006年から2020～2022年にかけて、 O_x 環境改善評価指標値は低下傾向にあることから、事業者や市民による原因物質削減の取組効果が現れていることが推測される。

また、2001年度以降の4月から10月における O_x の日最大値の濃度帯別観測割合を図3に示す。近年は0.081 ppm以上が観測された日が少なくなってきており、相対的に高濃度日が減少していることから、 O_x 対策が進んできたことが読み取れる。

しかしながら、本市における光化学スモッグ注意報発令状況は図4のとおりであり、発令日数は近年では減少傾向であったものの、2024年度は9日発令されているのが現状であり、引き続き取組が必要である。

本市の総合計画では光化学スモッグ注意報発令日を0日にすることを目標としており、2021年度策定の大気・水環境計画のリーディングプロジェクトの一つとして、「新たな知見による光化学スモッグ発生抑制」を行っている。取組の中で、研究所では市内の O_x 上昇に影響する成分の調査研究を進めている。これまでの調査で、イソペンタン、プロピレン、1-ブテン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、エチルベンゼン、キシレンが O_x 生成に影響している可能性を示した^{5,6)}。2024年度においても O_x 高濃度日におけるVOCの挙動を調査したので、その結果について報告する。

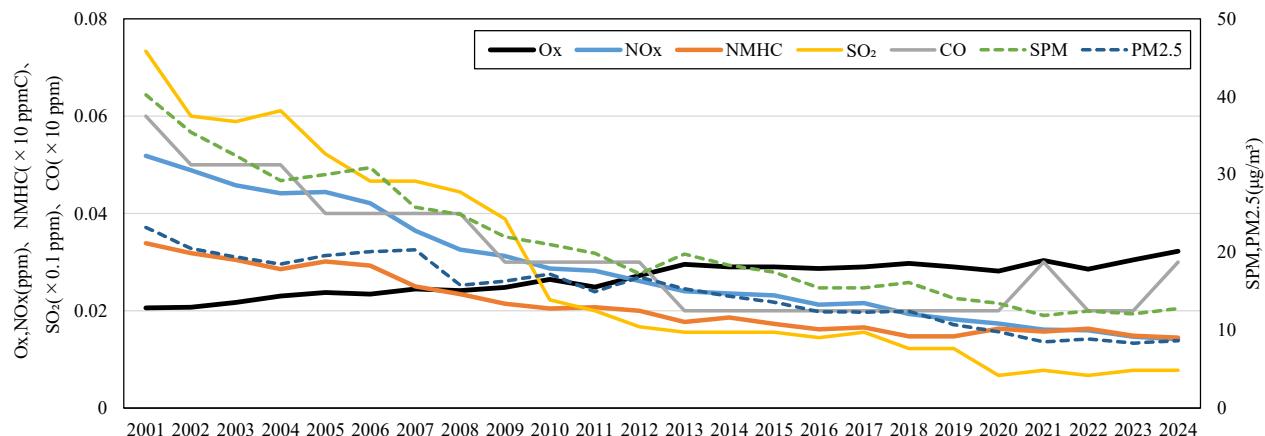
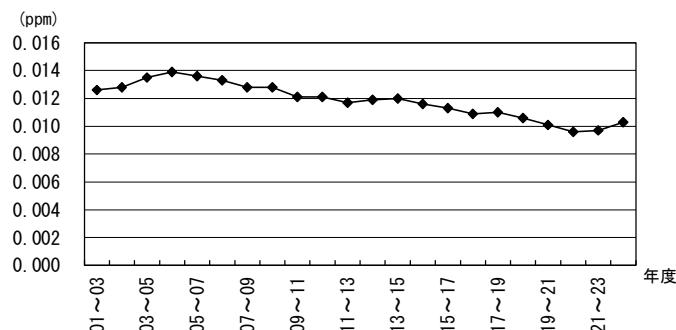
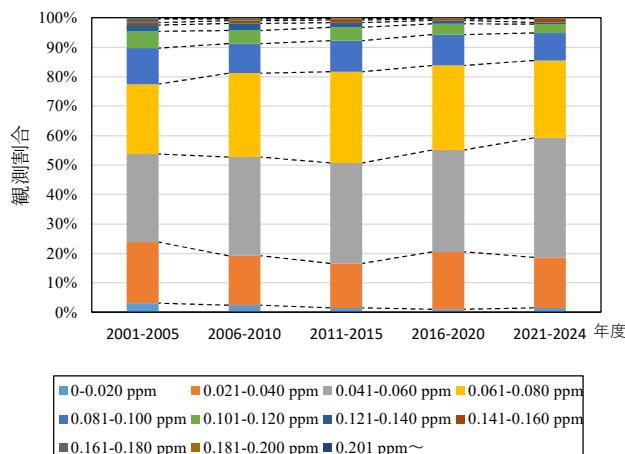
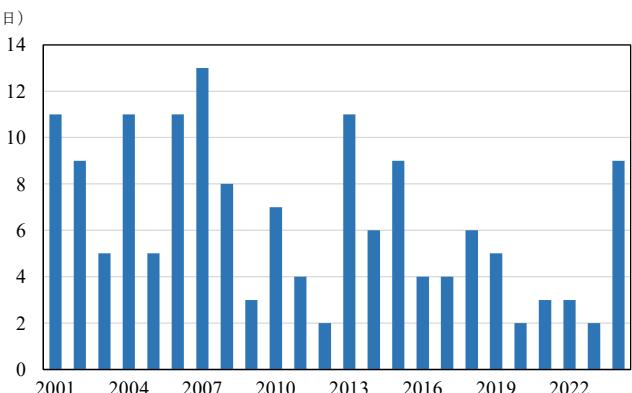
図1 大気環境中 O_x、NO_x、NMHC、SO₂、CO、SPM、PM2.5 濃度の経年推移（市内一般環境大気測定局の平均値）図2 4月から10月までの日中のO_x生成量の3年移動平均の推移図3 2001年度以降の4月から10月におけるO_x濃度の日最大値の濃度帯別観測割合

図4 本市における光化学スモッグ注意報発令状況

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図5に示す。本市の臨海部は京浜工業地帯の一部となっており、石油精製や石油化学などのVOCを排出する事業者が多く集積している。そのため、臨海部を中心とした、川崎生活環境事業所(川崎生環)、大師一般環境大気測定局(大師局)、幸一般環境大気測定局(幸局)の3地点を調査地点に選定した。

2.2 調査対象物質

表1に示す127物質とした。

図5 調査地点
(①川崎生環、②大師局、③幸局)

表1 測定対象物質一覧

アルカン類 25物質
エタン、エチレン、プロパン、イソブタン、 <i>n</i> -ブタン、イソペンタン、 <i>n</i> -ペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルベンタン、3-メチルベンタン、 <i>n</i> -ヘキサン、2,4-ジメチルベンタン、2-メチルヘキサン、2,3-ジメチルベンタン、3-メチルヘキサン、2,2,4-トリメチルベンタン、 <i>n</i> -ブタン、2,3,4-トリメチルベンタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、 <i>n</i> -オクタン、 <i>n</i> -ノナン、 <i>n</i> -デカン、 <i>n</i> -ウンデカン
アルケン類 22物質
プロピレン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、 <i>trans</i> -2-ブテン、 <i>cis</i> -2-ブテン、1-ペンテン、イソブレン、 <i>trans</i> -2-ペンテン、 <i>cis</i> -2-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、アセチレン、イソブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1,3-ペンタジエン、 <i>cis</i> -3-ヘキセン、2-ヘキセン、 <i>cis</i> -3-メチル-2-ペンテン、 <i>trans</i> -3-メチル-2-ペンテン、1-ヘプテン
芳香族類 16物質
ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 <i>m</i> -キシレン及び <i>p</i> -キシレン、スチレン、 <i>o</i> -キシレン、イソブロピルベンゼン、 <i>n</i> -ブロピルベンゼン、3-エチルトルエン、4-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、2-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、 <i>m</i> -ジエチルベンゼン、 <i>p</i> -ジエチルベンゼン
アルデヒド類 4物質
ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 <i>n</i> -ブチル及びイソブチルアルデヒド
その他 60物質
<シクロアルカン類> 4物質 シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン
<フロン類> 13物質 CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、HCFC-22、HCFC-142b、HCFC-141b、HCFC-123、HCFC-225ca、HCFC-225cb、HFC-134a
<有機ハロゲン化合物> 26物質 トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、塩化メチル、クロロエタン、3-クロロ-1-プロパン、1,1-ジクロロエチレン、 <i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、 <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロパン、 <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロパン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロプロパン、塩化ベンジル、1,1,2-トリクロロエタン、 <i>m</i> -ジクロロベンゼン、 <i>p</i> -ジクロロベンゼン、 <i>o</i> -ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン、ブロモメタン、1,2-ジブロモエタン
<ピネン類> 2物質 α -ピネン、 β -ピネン
<上記以外> 15物質 アクリロニトリル、メタノール、エタノール、エチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル、アセトン、イソプロパノール、酢酸メチル、 <i>n</i> -ブロパノール、メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、イソブタノール、 <i>n</i> -ブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル

2.3 試料採取

アルデヒド類およびオゾンについては、BPE-DNPH カートリッジ (SUPELCO 社) に 1000 mL/min で 30 分大気を通気して測定対象物質を誘導体化反応させて捕集した。

アルデヒド類以外の VOC 成分については、内壁をフューズドシリカ薄膜でコーティングし、不活性化処理 (Silicosteel 処理) した 6L の金属製試料採取容器 (以下、キャニスター) を加熱洗浄および減圧して試料を採取した。試料採取方法は、キャニスターにサン

プリングタイマーおよびパッシブサンプラーを取り付け、30 分採取とした。

2.4 分析方法および測定装置

2.4.1 分析方法

アルデヒド類およびオゾンについては、吸引方向と逆方向から溶出液 5mL (25%ジメチルスルホキサイド/アセトニトリル+0.1%りん酸) を流してカートリッジから溶出し、高速液体クロマトグラフ-UV 検出器 (HPLC-UV) で測定した。

アルデヒド類以外の VOC 成分については、有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁷⁾の大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法に準じて、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC-MS)により測定を行った。

測定モード: SIM

カラム: Rxi-624Sil MS

イオン化法: EI

2.4.2 測定装置

HPLC: Agilent 1260

キャニスター洗浄装置: Entech 3100D

試料濃縮・加熱脱着装置: Entech 7200

GC-MS: Agilent 7890B/5977B inertPlus

2.5 調査日

調査は、4月から10月にかけて実施した。このうち光化学スモッグ注意報が市内で発令された7月4日の結果について詳細な考察を行った。試料の採取時刻を表2に示す。

表2 試料採取時刻

2024/7/4	7時	8時	9時	10時	11時	12時
川崎生環	←→	←→	←→	←→	←→	←→
大師局	←→	←→	←→	←→	←→	←→
幸局	←→	←→	←→	←→	←→	←→

2.6 解析方法

調査日ごとに気象概況(天気図、気温、日射量、風向、風速)と常時監視データ(O_x、二酸化窒素(NO₂)、一酸化窒素(NO)、NMHC)の時間変化をまとめ、VOCの調査結果と照らし合わせることで、O_x高濃度要因について考察した。

高濃度汚染塊の出現と移流の様子を観察するために、等高線・3D地表マップ作成ツール(Golden Software社製 Surfer13)を用いてNMHC、ポテンシャルオゾン⁸⁾(PO)のコンター図を作成した。なお、POは次式により算出した。

$$PO = O_x + NO_2 - 0.1 \times NO_x$$

コンター図を作成するため、O_x、NO、NO₂、NO_x、NMHC、風向、風速の1時間値を使用した。神奈川県、東京都、埼玉県、千葉県、茨城県、山梨県、静岡県、一般環境大気測定局における各都県の値は環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん⁹⁾から速報値を取得し、コンター図作成用にデータを加工した。オゾンを測定した場合にはO_xとしてその値を用いた。NO_xとオゾンの値が揃っている場合には、上記の式を用いてPOをもとめ、環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくんのデータと同様に加工し、コンター図の作成に用いた。コンター図を作成するにあたっては、汚染塊の出現と移流の様子をより観察しやすくなるために、Kriging法を用いて空間補間をした。Kriging法は、ユークリッド空間上の地点 $s \in \mathbb{R}^2$ で観測されたデータの空間過程をモデル化する手法であり、空間統計学の基本的な手法である¹⁰⁾。なお、データ領域の外側や測定地点が密集していない空間においては、補間データと実際の濃度が大きく異なる可能性があるため、コンター図を観察する際には留意が必要である。

3 気象概況、大気の状況、VOC分析結果および考察

3.1 気象概況

9時の天気図を図6に、大師局の気温、風向風速及び幸局の日射量の時間変化を表3に示す。梅雨前線は一時解消し、太平洋高気圧が強まり、西～東日本の太平洋側を中心に晴れて気温が上昇した。¹¹⁾ 大師局の1～8��における風速の1時間値の平均値が概ね2m/s未満と風が弱かったため、朝方は大気汚染物質が滞留しやすい条件であったが、その後は風が強まり4m/s程度が継続した。最高気温は34℃を超え、一日の積算日射量も19.5 MJ/m²と多かったため、光化学反応が起こりやすい気象条件が揃っていた。

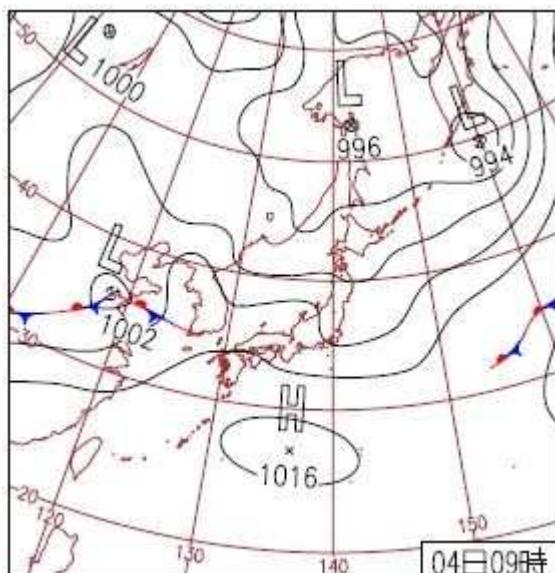


図6 7月4日9時の天気図¹¹⁾

表3 7月4日の大師局の気温、風向風速
及び幸局の日射量

時刻(時)	気温(℃)	日射量(MJ/m ²)	風向	風速(m/s)
1	26.3	0.000	SSW	1.4
2	26.2	0.000	SSW	1.1
3	26.0	0.000	SSW	2.1
4	26.3	0.000	S	1.4
5	26.6	0.020	CALM	0.4
6	27.3	0.090	CALM	0.3
7	29.1	0.200	E	0.9
8	30.9	0.320	NE	1.6
9	31.6	1.810	NE	3.0
10	32.4	2.580	NE	4.0
11	33.0	2.950	NE	3.9
12	34.3	3.200	ENE	3.0
13	34.4	3.170	SE	4.4
14	34.9	2.260	ESE	3.6
15	34.3	0.740	E	2.6
16	32.9	0.610	SSE	4.5
17	33.3	1.010	SSE	3.9
18	32.6	0.490	ESE	2.9
19	32.0	0.060	S	2.1
20	31.2	0.000	S	1.8
21	31.0	0.000	SE	1.3
22	30.4	0.000	SSE	1.4
23	30.4	0.000	CALM	0.3
24	30.0	0.000	S	1.0

3.2 大気の状況

臨海部の大師局、中部の中原一般環境測定局（中原局）、丘陵部の多摩一般環境測定局（多摩局）におけるPO、O_x、NO₂、NO、NMHCの時間変化を図7～9に示す。（中原局は9時以降NO₂、NO欠測）

O_xとPOについて、最大値はそれぞれ0.125 ppm（多摩局14時）と0.140 ppm（大師局13時）であった。7-8時にかけて、大師局のNMHCが急上昇しており、NO₂も同様に急上昇した。その後、NMHCは急激に減少したが、NO₂は10時まで0.030 ppmを超えていた。POは大師局で他局よりも早い時間に上昇し、13時にピークに達し、多摩局は1時間後の14時にピークに達した。

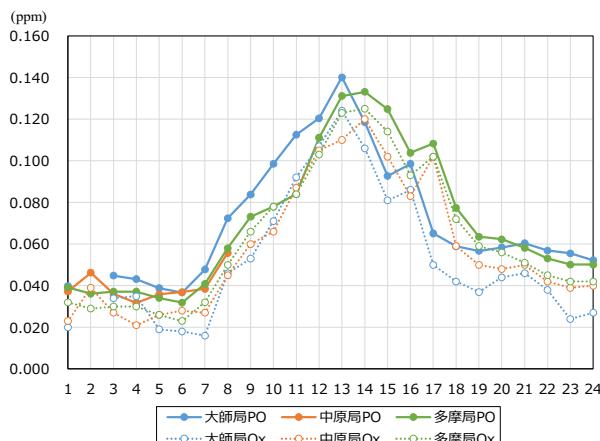


図7 7月4日の大師局、中原局、
多摩局におけるPO、O_xの時間変化

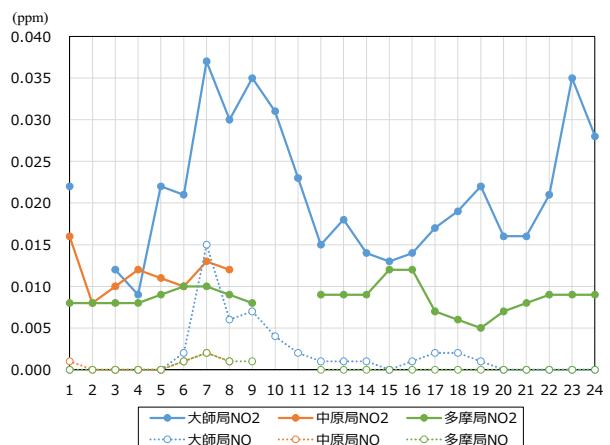


図8 7月4日の大師局、中原局、
多摩局におけるNO、NO₂の時間変化

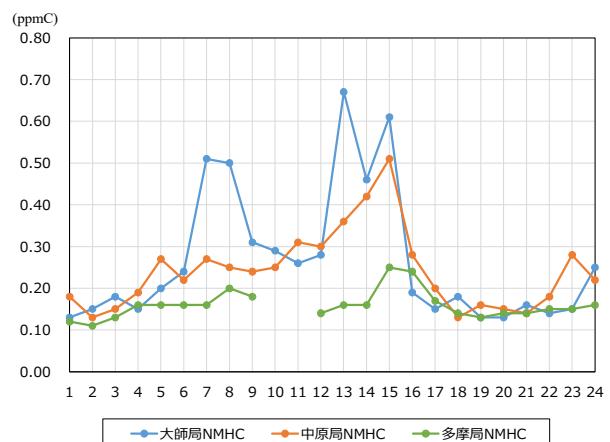


図9 7月4日の大師局、中原局、
多摩局におけるNMHCの時間変化

3.3 南関東圏におけるセンター図

南関東圏における8時から15時までのNMHC、POの1時間ごとのセンター図を図10に示す。

NMHCは、東京湾岸地域を中心に濃度が高く、川崎市と横浜市の沿岸部では8時及び13時から15時にかけて、千葉県の沿岸部では9時から11時にかけて濃度が高くなかった。NMHCはVOCの指標ではあるが、O_x生成への寄与はVOCの成分によって異なるため、NMHC濃度だけではO_x生成に寄与しているかの判断が難しい。そこで、POと併せて確認することで、O_x生成への寄与を推測した。

POは、12時から横浜市湾岸、千葉県湾岸それぞれで上昇し始め、横浜市湾岸の気塊は東系の風を受けて神奈川県央に移流した後、相模湾からの南系の風を受けて東京都中部に移流しながら拡散していった。POはNOタイトレーショント効果⁸⁾の影響を受けにくい指標であるため、POのセンター図では、O_x生成の潜在的な能力を可視化できる。したがって、実質的なO_x濃度の挙動を把握するうえで重要であると考えられる。

NMHCは、東京都、川崎市、横浜市、千葉県の湾岸地域で高い状態が続いている、東京都の多摩地域では局

所的な高濃度域が発生していた。

重ねたい。

3.4 VOC 分析結果および考察

VOC の分類毎の重量濃度とオゾン生成ポテンシャル (OFP) を図 11 に示す。OFP は各 VOC の重量濃度に最大オゾン生成能 (MIR)¹²⁾ を乗じた値で、各 VOC 成分のオゾン生成への影響を推定するための指標の一つである。地点別の総重量濃度については、最も臨海部に近い地点である川崎生環が高く、7.5-8 時 ($457 \mu\text{g}/\text{m}^3$) にピークがみられた。風が弱く、大師で NMHC が急上昇した 7-8 時にかけて VOC の総重量濃度が川崎生環及び大師局で最大になっていた。地点別の合計 OFP については、総重量濃度と同様に川崎生環が高く、7.5-8 時 ($1618 \mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$) にピークがみられた。大師局で観測された OFP の高い状態が PO 上昇の要因となっている可能性がある。

表 4 に 0_x の値と OFP 上位 5 物質とその OFP の値を示す。ここでの 0_x の値はオゾンの測定値を用いた。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは全ての地点および時間で上位に挙がった。川崎生環のみアルケン類である 1,3-ブタジエンが観測された。また、同じくアルケン類であるプロピレン、エチレン、芳香族であるトルエン、エチルベンゼンのほか、エタノールも観測された。本市臨海部においては、これらの物質を取り扱う事業者が存在することから、発生源の影響を受けたものと考えられる。なお、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは一次排出だけでなく、プロピレン等 VOC の光化学反応により二次生成する物質でもある¹³⁾。

OFP の結果より、本事例の 0_x 濃度上昇にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、プロピレン、エチレンが大きく影響している可能性が示唆された。

4まとめ

本事例の 0_x 濃度上昇時にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ブタジエン、プロピレン、エチレンの OFP が高くなかった。また、トルエン、エチルベンゼンのほか、エタノールも観測された。ただし、 0_x が高濃度となった時にこれらの VOC 成分が偶発的に高濃度になった可能性も十分に考えられるため、今後も事例を積み重ねていく必要がある。

7月4日は 0_x 濃度が 0.12ppm を超え光化学スモッグ注意報が発令された。VOC 測定の結果から、臨海部に位置する川崎生環で朝方高濃度の VOC が観測され、合計 OFP も $1000 \mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$ を超えていたこと、また大師局においては NMHC とともに NO_2 の濃度も比較的高い濃度で推移していたことなどが 0_x 高濃度の原因の一つと考えられる。

今後、測定地点間を通過する気塊を捉えることにより、光化学反応前後の VOC 濃度の比較を行うことで、 0_x 生成に係る知見を得るため、さらに調査事例を積み

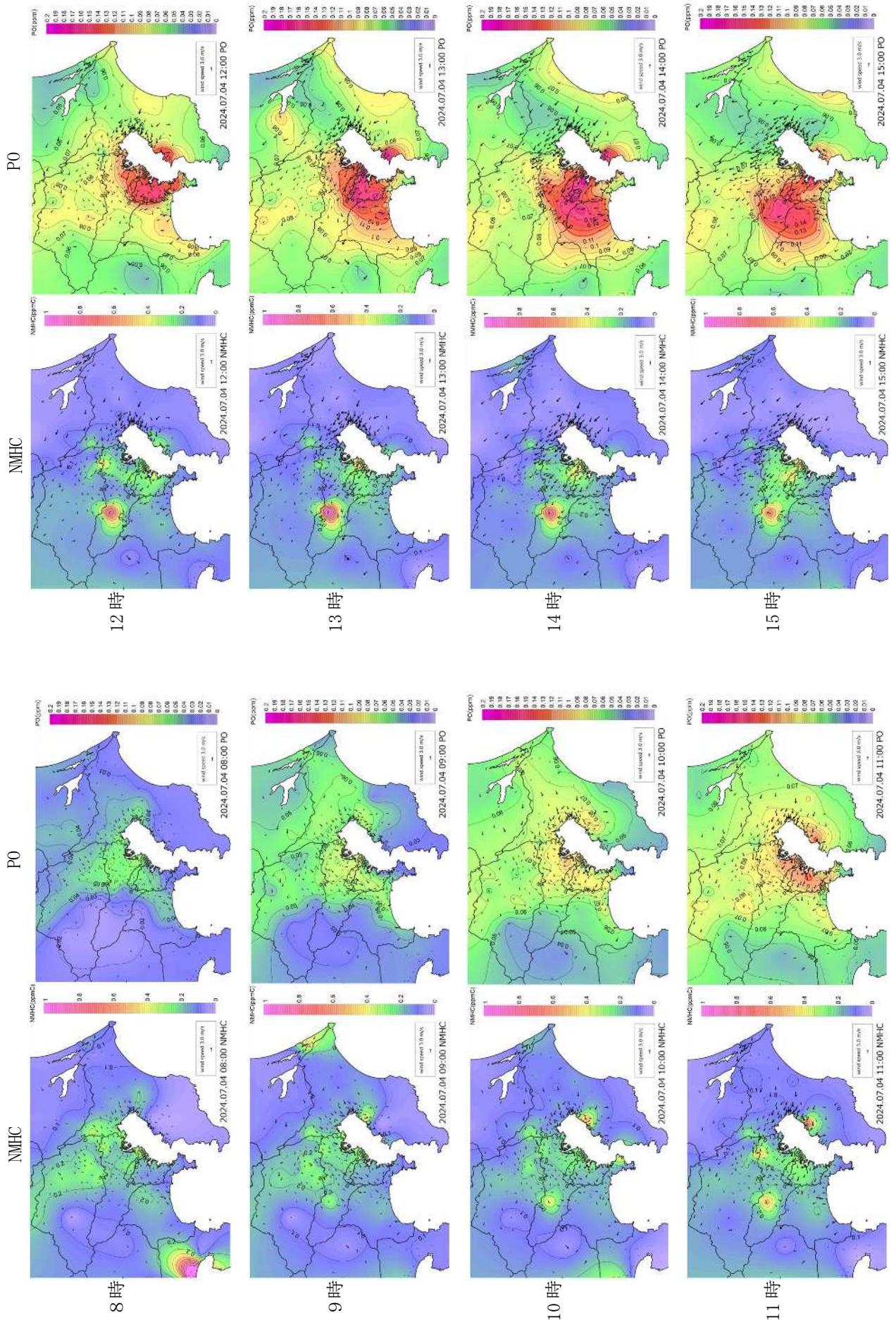


図 10 南関東圏における8時から15時までのNMHC、POの1時間ごとのセンター図（7月4日）

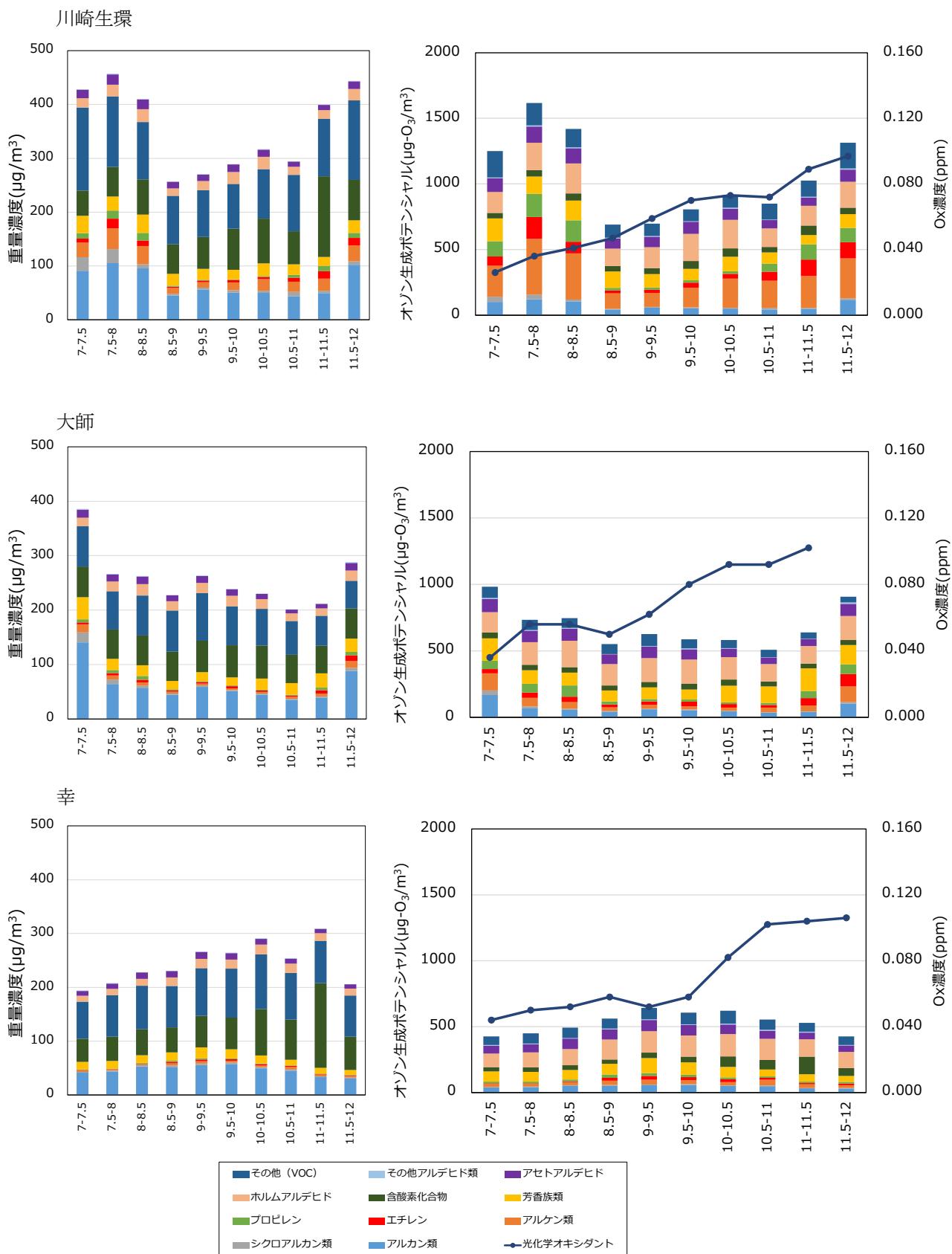


図 11 VOC の分類毎の重量濃度（左）と OFP（右）

表4 各時間のOxとOFP上位5物質とそのOFP値

(单位:Ox(ppm),OFP($\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$)

文献

- 1) 環境省：気候変動対策・大気環境改善のための光化学オキシダント総合対策について、(令和4年1月)
<https://www.env.go.jp/content/900403667.pdf>
 - 2) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書、(平成29年3月)
<https://www.env.go.jp/content/900403662.pdf>
 - 3) 川崎市：川崎市VOC排出抑制取り組みガイド第3版、(平成29年2月)
<https://www.city.kawasaki.jp/300/cmsfiles/contents/0000074/74091/guide-hozon.pdf>
 - 4) Akinori Fukunaga, Takaharu Sato, Kazuki Fujita, Daisuke Yamada, Shinya Ishida, Shinji Wakamatsu, Relationship between Changes over Time in Factors, Including the Impact of Meteorology on Photochemical Oxidant Concentration and Causative Atmospheric Pollutants in Kawasaki, Atmosphere, 2021, 12, 446, 8–14 (2021)
 - 5) 沼田和也、野村あづみ、重水洋平、菊地美加、関昌之：光化学オキシダント高濃度日における揮発性有機化合物の調査結果、川崎市環境総合研究所年報、第11号、36~59 (2023)
 - 6) 野村あづみ、沼田和也、鈴木義浩、小林勉、喜内博子：光化学オキシダント高濃度日における揮発性有機化合物の調査結果(2023年度)、川崎市環境総合研究所年報、第12号、23~35 (2024)
 - 7) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、(2019)
 - 8) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書ー今後の対策を見すえた調査研究のあり方についてー、(平成24年3月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/c

onf/chosa.html

- 9) 環境省：環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん
<https://soramame.env.go.jp/>
 - 10) 村上大輔、堤盛人：Kriging を用いた実用的な面補間法、GIS-理論と応用、第 19 卷 2 号、115～125(2011)
 - 11) 国土交通省気象庁：日々の天気図
<https://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>
 - 12) William P.L. Carter, Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, (2010)
 - 13) 環境省：SPM とオキシダントの生成メカニズム
<https://www.env.go.jp/content/000049544.pdf>

謝辞

一部のVOC成分の測定においては東京都環境科学研究所に協力いただきました。この場をお借りしてお詫申しあげます。