

VOC モニタリングデータの整理・検証の進め方について

（平成 25 年度調査計画）

平成 25 年 9 月 30 日

1 はじめに

1.1 概要

環境中大気中に存在する VOC は数百種類におよぶと言われ、その発生源や大気中での反応性は様々です。光化学オキシダント対策を考える上では、VOC 総体ではなく、個々の VOC 成分に着目し、大気中での濃度だけでなく、反応性も考慮して、その影響を評価することが必要です。そこで、本調査では VOC 個別成分毎の濃度だけでなく、大気中での反応性を加味した上で、光化学オキシダント生成に与える影響を評価します。これにより削減対策に大きく影響する成分や、VOC 全体の光化学反応性の季節変動などを把握します。

また、近年の研究により、植物から排出される VOC(BVOC という)が、光化学オキシダントや PM_{2.5} の二次生成に大きく寄与している可能性が指摘されています。本調査では「H24 年度光化学オキシダント調査検討業務」で得られた BVOC の測定結果について、植物からの排出係数や大気中での寿命などを考慮し、測定結果の妥当性等を検証します。

平成 25 年度の予定

- ① オゾン生成能を考慮した VOC モニタリングデータの解析
- ② 植物起源 VOC 調査結果の検証

1.1 解析に用いるデータ

本調査の解析で主として用いる VOC 測定データは、出来るだけ多くの VOC 成分の測定がされていること、季節変動・地域特性など把握する観点で、既往調査事例を収集します。また、併せて環境省が平成 17 年度より実施してきた「揮発性有機化合物(VOC)モニタリング調査」についても解析を行います(平成 25 年度実施分を含む)。

2 オゾン生成能を考慮した VOC モニタリングデータの解析

2.1 解析方法の選択

光化学オキシダント生成の中で重要な役割を持つ VOC 成分を検討するためには、VOC の成分濃度だけでなく、大気中での反応性に着目する必要があります。そこで、本調査では、大気中における光化学反応性を考慮した解析を実施します。大気中における反応性の指標として、OH ラジカルとの反応速度定数(k_{OH})または、MIR (Maximum Incremental Reactivity)を採用します。

k_{OH} は、OH ラジカル以外の物質との反応性や、反応生成物の違いは考慮できないものの、反応性を表す指標としては広く用いられており、数多くの VOC 成分について k_{OH} の文献値が得られています。一方で、MIR は、オゾン反応生成物として考えた場合の反応性の指標であり、光化学オキシダント対策という観点では、非常に適切な指標と考えられます。

表 2-1 本調査の解析方法

項目	概要
① OH ラジカルとの反応速度定数を指標とした解析	大気中の VOC 濃度と k_{OH} の積により光化学反応に対する寄与率を推定
② MIR を指標とした解析	VOC 濃度と MIR の積により O_3 生成に対する寄与率を推定

2.2 OH ラジカルとの反応速度定数(k_{OH})を指標とした場合の解析

OH ラジカルとの反応速度定数を反応性の指標として用いる場合には、大気中の VOC 濃度と k_{OH} の積を "Reactivity Index(RI)" として定義し (式 1)、考察を行います。

$$RI = C \times k_{OH} \quad (\text{式 1})$$

RI: Reactivity Index [s^{-1}]
 C : 濃度 [molecule cm^{-3}]
 k_{OH} : OH ラジカルとの反応速度定数 [$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

この際、 k_{OH} は文献値 (Atkinson, 2003; Fujita and Campbell, 2003; Harris et al., 1981 等) を引用し設定します。例として図 2-1 の上段に示す大気中の季節別 VOC 組成について、(式 1)に従って、RI およびその寄与率を算出すると同図の下段が得られます。この図より、大気中の濃度が比較的高い、エタン、プロパンなどの低級アルカンは k_{OH} が小さいため、大気中での反応性という観点からは、あまり光化学反応性には寄与しないことがわかります。一方で、エチレン、プロピレン、ブテンなどのアルケン類は、濃度割合は小さいものの、反応性の面からは重要な役割を占めること示唆されます。季節毎の差違に着目した場合には、夏季のイソプレンの光化学反応性への寄与増大が、特徴的であることが把握できます。

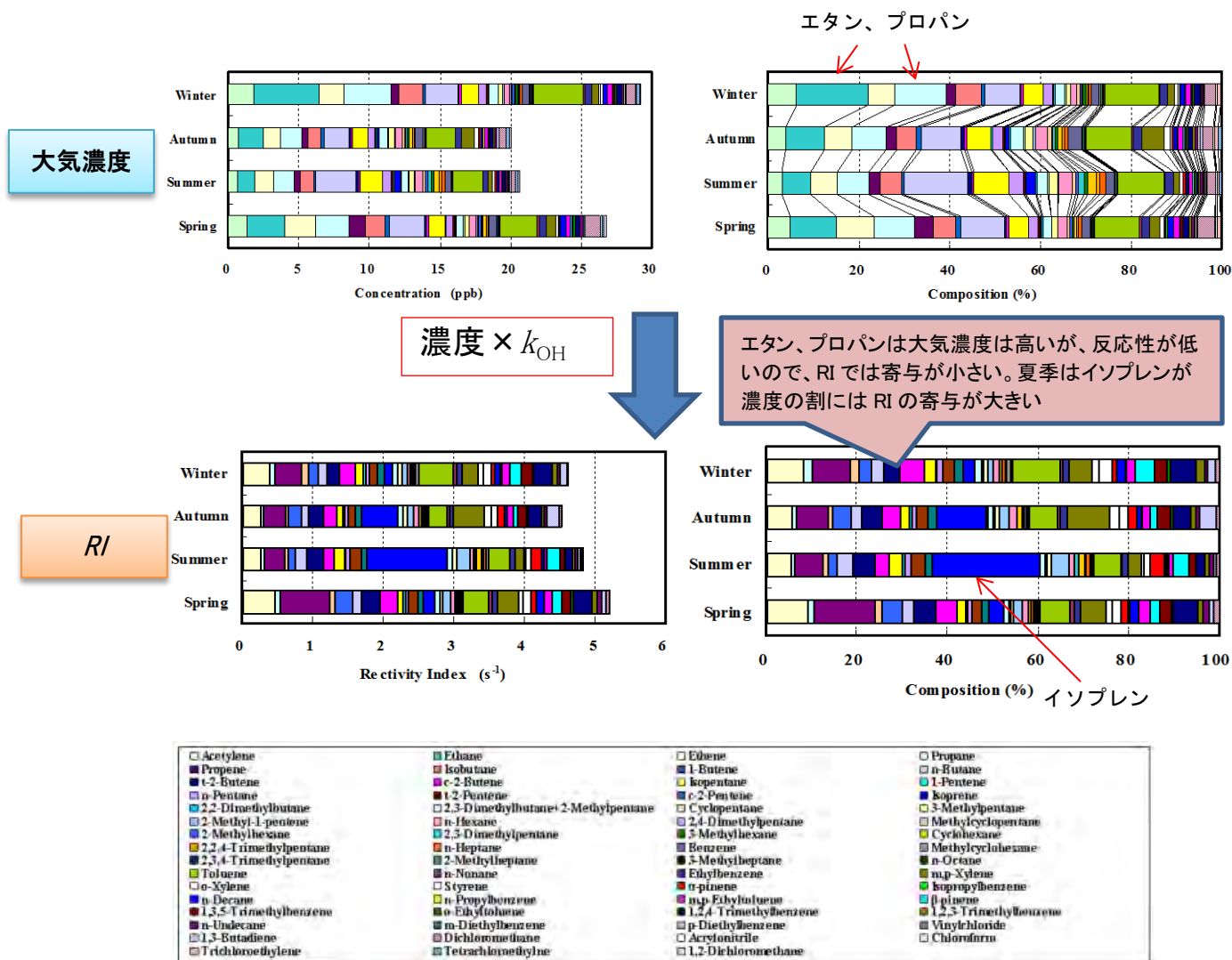


図 2-1 k_{OH} を反応性指標として考慮した場合の、VOC 組成と RI 寄与率の解析例

2.3 MIR を指標とした場合の解析

MIR は、単位 VOC 量(mg)が生成しうるオゾン量(mg)を表す指標で、(式 2)のように表されます。 k_{OH} と同様に個別 VOC 成分の MIR は文献(環境省,2005;Carter,2010 等)で報告されています。

$$MIR = \text{オゾン増加量 (mg)} / \text{VOC 増加量 (mg)} \quad (\text{式 2})$$

個別 VOC 大気中濃度と MIR の積から、 k_{OH} を用いた解析と同様に光化学オキシダント生成に重要な成分や季節別の特徴等を把握することが可能です。

3 植物起源 VOC 調査結果の検証

3.1 植物起源 VOC の測定事例の収集

近年の研究で、植物から排出される VOC(BVOC という)は、 O_x や $PM_{2.5}$ (二次生成粒子)の生成に大きな寄与があると指摘されています。一方で、環境大気中の BVOC モニタリングデータは少ないことも現状です。特に、イソプレンや α, β -ピネン以外の BVOC は、国内の測定事例が極めて少なく、測定法自体も確立されていません。「平成 24 年度光化学オキシダント調査検討業務(環境省)」で実施した BVOC 環境調査では、大気中での BVOC 成分毎の濃度レベルを国内の既往調査事例と比較しました。この結果、一部の成分は比較可能な事例が少なく、調査結果の妥当性を確認するには至りませんでした。

本調査では、引き続き国内の大気環境中の BVOC 測定事例を収集するとともに、平成 25 年度に環境省が実施する BVOC 調査の結果も考慮し、平成 24 年度調査結果の代表性の確認などを行います。

3.2 植物起源 VOC 測定結果の妥当性検討

国内における BVOC 測定事例は限られるため、**植物からの BVOC 排出係数と大気中での寿命を考慮した指標から、平成 24 年度調査による大気中 BVOC の濃度レベルの妥当性も評価します。**例えば、基準となる物質 A に対して、物質 B の排出強度が 10 倍でも、大気中での寿命が $1/100$ であれば、大気中の濃度レベルは、物質 A と比較して $1/10(=10 \times 1/100)$ 程度になるという考え方に基づきます。同じ発生源(同一樹木)から排出する BVOC であれば、発生源から測定地点までの拡散や沈着による濃度減衰の寄与は、ほぼ同じと見なせます。このため、観測された大気中での濃度レベルの差(比)は、主として排出強度の違いと、移流中の減衰反応の差によって説明できると考えられます。

本調査では、国内の樹種を対象とした排出係数(例えば Bao *et.al.*,2010)を排出強度とみなし、大気中での寿命は、OHラジカルとの反応の他、 O_3 や NO_3 ラジカルとの反応による減衰(例えば Atkinson,1994)を考慮することで、測定された個別 BVOC の大気中濃度レベルの妥当性を評価します。

4 平成 25 年度 VOC モニタリング調査の概要(参考)

光化学オキシダント及び微小粒子状物質(PM_{2.5})は、環境基準の達成状況が悪く、対策の検討に向けた現象解明が急務となっている。この現象解明に向けては、VOC を始めとしたモニタリングの拡充が必要であり、平成 24 年 12 月 26 日に中央環境審議会から答申された「今後の揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制対策の在り方について」の中でも、一般環境中における VOC 成分濃度の測定については、光化学オキシダント濃度の高くなる時期、光化学反応性及び大気への排出量を踏まえた光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質(SPM)への寄与が大きい物質を優先するなど、目的に応じて測定を実施するよう求められているところである。

そのため、上記を踏まえて、今後の光化学オキシダント対策及び PM_{2.5} 対策の検討に資することを目的として調査を実施した。

表 4-1 調査概要

項目	内容		備考
調査地域	関東		
調査地点	9 地点(うち 2 地点は H24 秋季・冬季と同じ地点)		
調査物質	一般大気調査地点(7 地点):60 物質(アルデヒド類+その他 VOC)		
	植物 VOC 調査地点(2 地点):63 物質(アルデヒド類+テルペン類+その他 VOC)		
	アルデヒド類	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド	
	テルペン類	カンフェン、リモネン、p-シメン	
	その他 VOC	アセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、イソブタン、n-ブタン、1-ブテン、t-2-ブテン、c-2-ブテン、イソペンタン、1-ペンテン、2-メチル-1,3-ブタジエン、n-ペンタン、t-2-ペンテン、c-2-ペンテン、2,2-ジメチルブタン、シクロペンタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2-メチル-1-ペンテン、n-ヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、シクロヘキサン、2-メチルヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、3-メチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、2,3,4-トリメチルペンタン、トルエン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、n-オクタン、エチルベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン、スチレン、n-ノナン、イソプロピルベンゼン、n-プロピルベンゼン、α-ピネン、β-ピネン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-エチルトルエン、3-エチルトルエン、2-エチルトルエン、n-デカン、1,2,3-トリメチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、n-ウンデカン	イソブレン、ピネンを含む
調査期間	期間	平成 25 年 7 月 29 日(月)~8 月 5 日(月)	
	採取時間帯	昼間:9 時~17 時(8 時間) 夜間:17 時~翌日 9 時(16 時間)	
調査方法	アルデヒド類	捕集管採取⇒HPLC	
	テルペン類	捕集管(Tenax 管)採取⇒GC-MS	
	その他 VOC	キャニスター採取⇒GC-MS	

表 4-2 調査地点と測定項目

	測定地点	測定項目			
		アルデヒド類	テルペン類	その他 VOC	物質数
一般大気	江戸川区鹿骨局	○	—	○	60 物質
	世田谷区世田谷局	○	—	○	60 物質
	鶴見区潮田交流プラザ	○	—	○	60 物質
	市原岩崎西局	○	—	○	60 物質
	佐倉江原新田局	○	—	○	60 物質
	熊谷市役所局	○	—	○	60 物質
	衛生環境研究所局	○	—	○	60 物質
植物 VOC	さいたま市役所局	○	○	○	63 物質
	林木育種場	○	○	○	63 物質



図 4-1 調査地点図