

VOC モニタリングデータの整理

平成 25 年 12 月 6 日

1 概要

光化学オキシダントの前駆物質の1つである VOC については、NMHC 総体としてではなく、個別の VOC 成分について、排出量や大気中濃度、反応性に着目して、対策を考える必要がある。

本資料では、下記の項目に着目し、国内における VOC モニタリング調査事例の収集・整理を行った。

- ・大気中での反応性の高い成分や植物起源 VOC(BVOC)を含む、個別の VOC の濃度が測定されていること
 - ・季節の代表性を評価するために、1週間程度連続もしくは経年的にデータが得られていること
- 以下に、本調査で収集した事例を示す。

- ① 東京都環境科学研究所大気中 VOC 成分組成調査¹
- ② 埼玉県炭化水素類組成調査²
- ③ 東京郊外での多成分揮発性有機化合物の長期測定と OH 反応性およびオゾン生成ポテンシャルによる大気質評価³
- ④ 環境省 VOC モニタリング調査

2 収集した調査事例

2.1 東京都環境科学研究所大気中 VOC 成分組成調査

2.1.1 調査期間

2002 年度～ 2007 年度(5 年間)

2.1.2 調査目的

VOC 個別成分の継続モニタリングによる都内の VOC 濃度実態の検討、VOC 対策の検討

2.1.3 調査地点

都内の一般環境2地点、道路沿道3地点

2.1.4 調査方法

毎月1回、キャニスターによる24時間サンプリングを実施。GC-MS 法および GC-FID 法で 90 成分～105 成分を測定。

¹星純也、佐々木啓行、天野冴子、樋口雅人、飯村文成、上野広行、「大気中 VOC の成分性の経年変化とオゾン生成への寄与について」東京都環境科学研究所年報 2008, p.10-17

²埼玉県環境部大気環境課が事業化し、埼玉県環境科学国際センターが実施。竹内委員提供データ

³田島洋介、加藤俊吾、Jeeranut Suthawaree、梶井克純、「東京郊外での多成分揮発性有機化合物の長期測定と OH 反応性およびオゾン生成ポテンシャルによる大気質評価」、大気環境学会誌, 45, 56-65 (2010)

(測定成分)

アルカン類 27 成分、アルケン・ピネン類 14 成分、芳香族炭化水素 15 成分、有機ハロゲン化合物 34 成分、アクリロニトリル、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)、酸化エチレン、アルコール・エステル・ケトン類 11 成分

2.1.5 調査結果(抜粋)

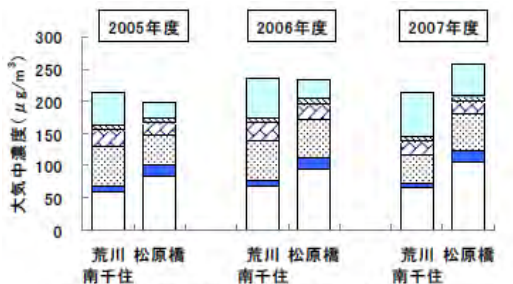
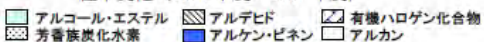


図 3 VOC105 成分の大気中濃度の成分群別の

経年変化 (2005 年度～2007 年度)



2005 年度～2007 年度の荒川南千住(一般環境)、松原橋(道路沿道)の VOC 成分群別濃度の経年変化。荒川南千住では一定の傾向は認められないが、松原橋では増加傾向を示した。成分群別に見ると、両地点ともアルコール・エステル類の寄与が濃度・構成比ともに年々増加する傾向を示している。また、近隣に工場・事業所の多い南千住では、芳香族炭化水素の構成比が減少している。

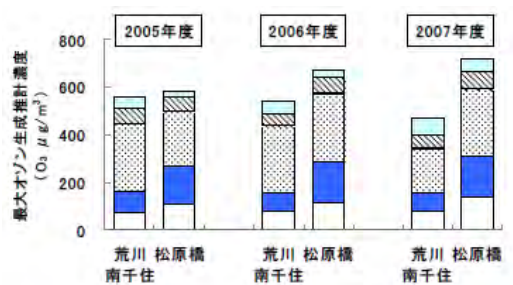
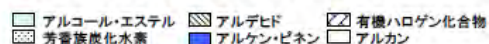


図 5 VOC105 成分の最大オゾン生成推計濃度の

成分群別の経年変化 (2005 年度～2007 年度)



濃度の最大オゾン生成能(MIR)を乗じた”オゾン生成濃度”の経年変化。荒川南千住では3年間で減少傾向を示し、松原橋では増加傾向を示している。南千住では、MIR の大きい芳香族炭化水素からアルコール・エステル類に濃度組成が変化していることが影響している。一方、松原橋では、その構成比は 3 年間であまり変化しておらず、オゾン生成に寄与する VOC 成分が一律に増加していることが示唆される。

2.2 埼玉県炭化水素類組成調査

2.2.1 調査期間

平成17年度～

2.2.2 調査目的

大気中の炭化水素組成を明らかにし、Ox 生成に寄与する成分の動態を把握する

2.2.3 調査地点

戸田、鴻巣、幸手、寄居(年によって変動あり)

2.2.4 調査方法

表 1 炭化水素類組成調査内容

年度	地点	期間	採取時間
17	戸田、騎西、世田谷	夏季3日間	日中3時間ごと、夜間9時間
18	戸田、鴻巣、寄居	春夏秋冬計12日間	同上
19	同上	春夏秋冬計7日間	24時間
20	同上	夏季と冬季計6日間	12時間、昼夜別
21～23	戸田、鴻巣、幸手、寄居	毎月1回	同上

※ 18～20 年度の調査については、季節ごとの調査頻度は同等ではなく、夏季に重点を置き、頻度を多く設定している。

試料採取は容器採取法と固相捕集法の 2 種類で行った。試料は昼夜別とし、上述のとおり午前 6 時から翌日 6 時までを 12 時間ずつ 2 回に分け、タイマーを使用して採取した。

試料の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS 法)、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器法 (GC-FID 法)、液体クロマトグラフフォトダイオードアレイ検出器法 (HPLC-PDA 法) 及び液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS 法) で行った。

(測定成分)

アルカン類 27 成分、アルケン類 10 成分、芳香族炭化水素 17 成分、ハロゲン化物 22 成分、フロン類 11 成分、アルデヒド類 9 成分、ケトン類 3 成分、アクリロニトリル 計 100 成分(最大)

2.2.5 調査結果(抜粋)

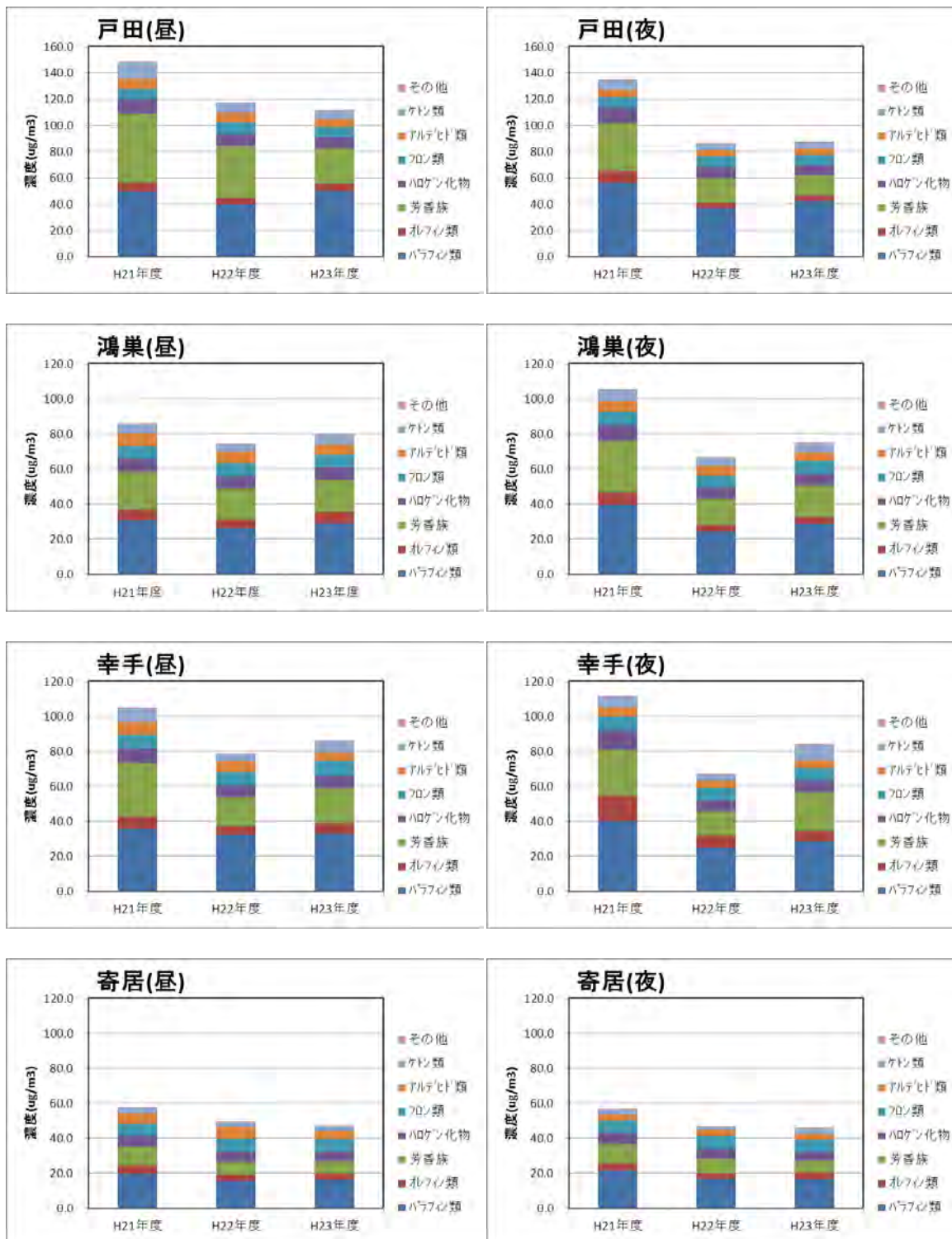


図1 昼夜別 VOC 成分群別濃度の経年変化

2.3 東京郊外での多成分揮発性有機化合物の長期測定と OH 反応性およびオゾン生成ポテンシャルによる大気質評価

2.3.1 調査期間

2002 年 5 月～2008 年 12 月

2.3.2 調査目的

郊外地域での大気中の VOC 濃度レベルの把握や経年濃度変動、季節変動の有無を把握する

2.3.3 調査地点

東京都八王子(郊外地点)

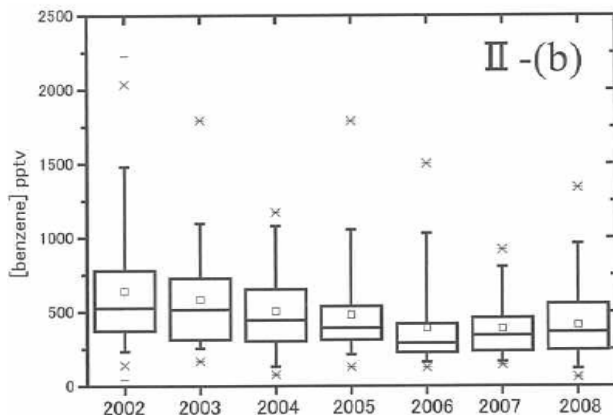
2.3.4 調査方法

概ね週1回、キャニスターによるサンプリングを実施(14:30～15:30 の間の1分間)。GC-FID 法で 58 成分を測定。

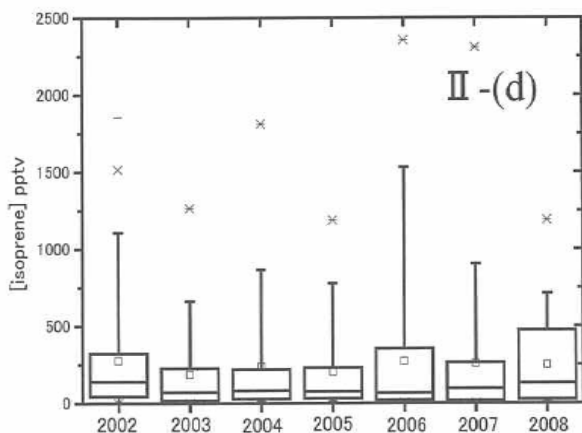
(測定成分)

アルカン類 26 成分、アルケン類 16 成分、アルキン(アセチレン)、芳香族炭化水素 10 成分、BVOC 5 成分(イソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネン)

2.3.5 調査結果(抜粋)



ベンゼン濃度の経年変化。2002 年～2008 年までの 7 年間で減少傾向を示している(2007 年～2008 年は横ばい)。



イソプレン濃度の経年変化。年ごとに差があるものの、明確な経年変化は見られなかった。プロパン、トルエンも同様の傾向。

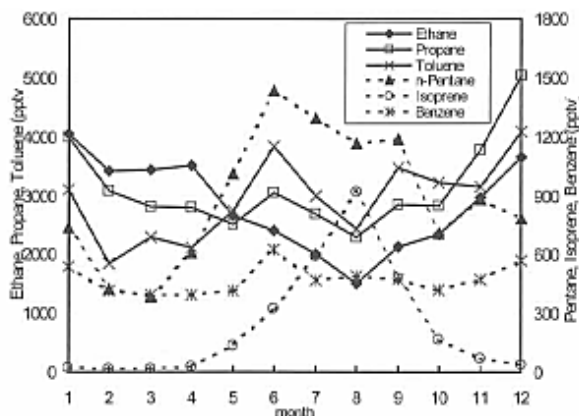
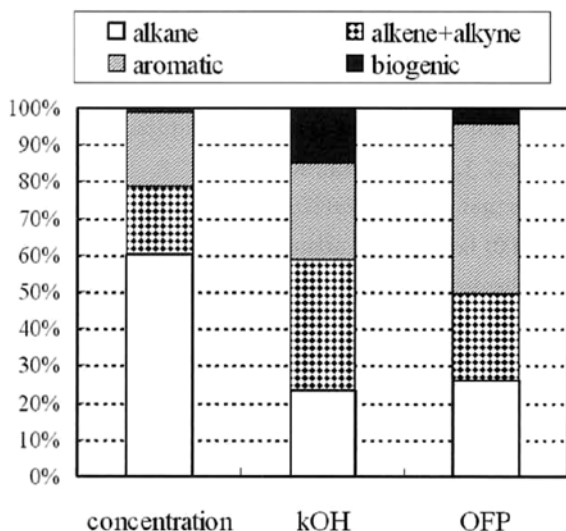


Fig. 2 Seasonal variation of selected species (monthly average). Ethane, Propane, and Toluene are left axis and Pentane, Isoprene, and Benzene are right axis.

エタン、プロパン、トルエン、n-ペンタン、イソプレン、ベンゼンの月別平均濃度。

- ① 明確な季節変動無し
→多くの VOC
- ② 夏季に濃度が上昇
→イソプレン、n-ペンタン、イソペンタン
- ③ 冬季に濃度が上昇
→エタン



調査期間中の全データから VOC 成分群ごとに大気濃度の割合と、濃度に OH ラジカルとの反応速度定数を乗じた kOH の割合、最大オゾン生成量(MIR)を乗じた OFP の割合を比較。アルカン類は濃度に占める割合は大きいですが、kOH や OFP で評価した場合は寄与が小さくなる。kOH ではアルケン+アルキン類と BVOC の寄与が増加し、OFP では芳香族の寄与が増加する傾向が顕著であった。

2.4 環境省 VOC モニタリング調査

2.4.1 調査期間

平成17年 6 月～ 平成 24 年度

平成 25 年度は調査内容を大幅に変更して実施(第1回検討資料4 参照)。

2.4.2 調査目的

VOC 排出量の多い物質について、大気環境中の濃度を継続的にモニタリングして経年変化等の基礎データを取得する。

2.4.3 調査地点

全国で53地点。大部分は一般環境だが、一部、自排局や離島の観測点を含む(図 2)⁴。

⁴ 調査年度によって若干の地点変更有り

2.4.4 調査方法

毎月1回、キャニスターによる24時間サンプリングを実施し、GC-MS により19成分(メタンを含めて 20 成分)を定量。測定対象成分は、平成12年度 VOC 排出インベントリの排出量上位物質のうちキャニスターサンプリング-GC-MS 法で定量可能な物質である。

(測定成分)

トルエン、キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、酢酸エチル、デカン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、n-ブタン、イソブタン、トリクロロエチレン、イソプロピルアルコール、酢酸ブチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、n-ヘキサン、n-ブタノール、n-ペンタン、cis-2-ブテン、ウンデカン



図 2 VOC モニタリング調査 調査地点位置図

2.4.5 調査結果(抜粋)

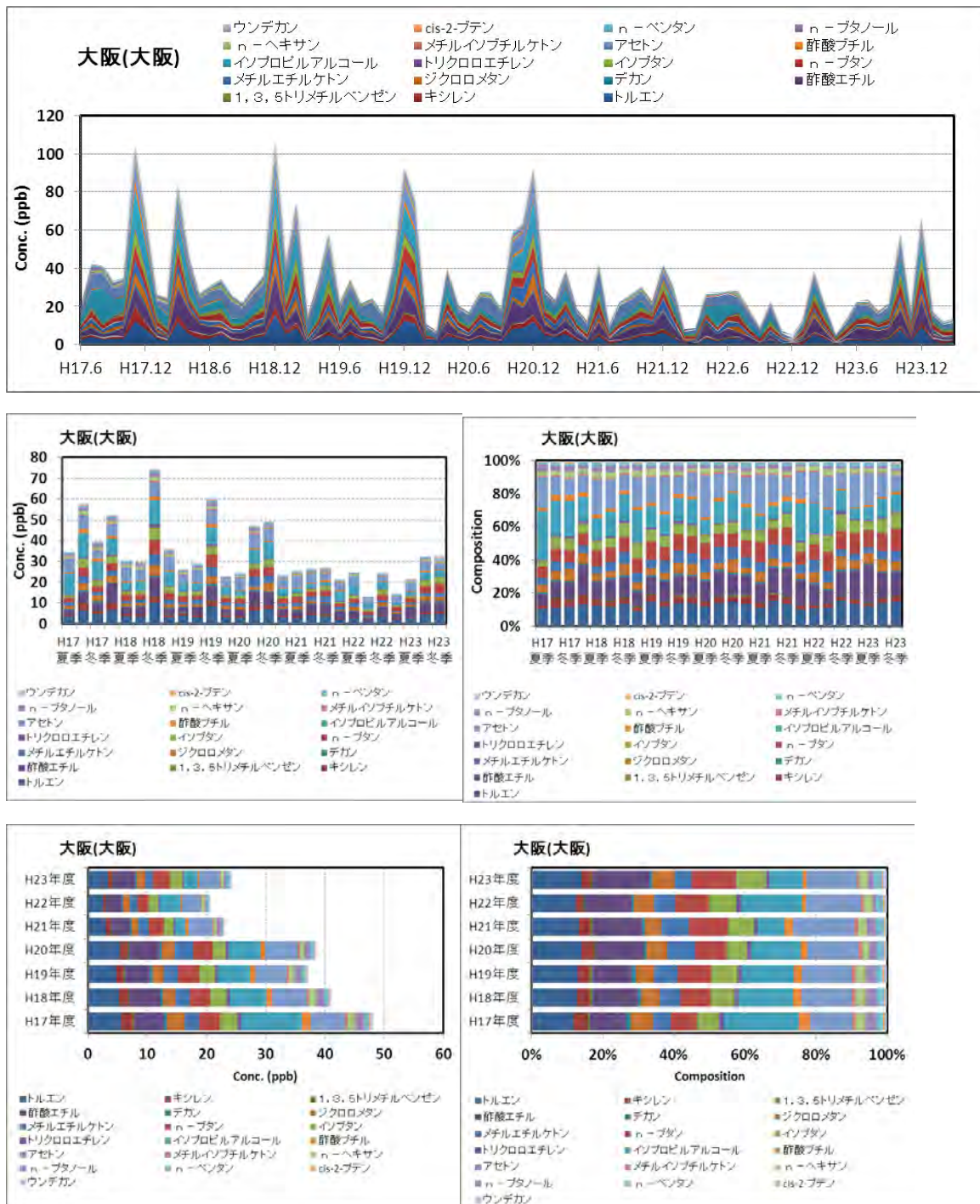


図 2 環境省 VOC モニタリング調査結果抜粋 (国設大阪)

上段:月別値 中段:季節別平均 下段:年平均 濃度および割合の経年変化

平成 25 年度 光化学オキシダント調査検討会（第 2 回）資料

2.4.6 H25 年度調査結果(速報)

表 VOCモニタリング調査結果(調査期間平均値)

測定期間:平成25年7月29日(月)9:00~8月5日(月)9:00

※江戸川区鹿骨のみ、7月31日の昼間に2時間停電によりホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの試料採取時間が短くなったため、8月5日9:00~17:00の調査を実施した。

整理番号	項目名	測定値									
		江戸川区鹿骨	世田谷区世田谷	鶴見区潮田交流プラザ	市原岩崎西	佐倉江原新田	さいたま市役所	熊谷局	衛生環境研究所	林木育種場	
1	アセチレン	1.4	2.3	0.98	2.2	0.85	1.2	2.0	1.3	1.3	
2	エチレン	4.3	3.7	8.2	7.7	3.4	2.7	2.3	2.1	2.0	
3	エタン	2.1	3.7	3.4	2.4	1.5	3.0	2.2	1.4	1.6	
4	プロピレン	2.1	1.6	2.9	2.5	2.3	1.6	0.82	0.81	0.93	
5	プロパン	4.6	6.9	6.0	5.4	3.0	6.4	5.0	4.5	3.0	
6	イソブタン	2.5	2.8	2.1	1.4	0.94	2.7	1.7	1.2	0.81	
7	n-ブタン	4.3	6.3	5.9	4.0	2.1	6.8	4.0	3.2	1.8	
8	1-ブテン	3.0	2.4	2.0	1.9	2.8	1.4	1.4	2.2	1.9	
9	t-2-ブテン	0.32	0.14	0.28	0.75	0.15	0.47	0.18	0.090	0.063	
10	c-2-ブテン	0.27	0.15	0.24	1.8	0.11	0.39	0.16	0.068	0.048	
11	イソペンタン	4.5	5.5	6.4	6.0	1.4	9.4	3.9	3.2	1.7	
12	1-ペンテン	0.43	0.35	0.29	0.25	0.44	0.53	0.16	0.18	0.18	
13	2-メチル-1,3-ブタジエン	0.53	0.36	0.28	1.1	2.4	0.36	0.56	0.38	1.0	
14	n-ペンタン	2.6	2.8	3.7	4.4	0.80	4.5	1.9	1.5	0.82	
15	t-2-ペンテン	0.23	0.22	0.26	0.20	0.12	0.78	0.23	0.13	0.042	
16	c-2-ペンテン	0.23	0.20	0.23	0.19	0.16	0.49	0.16	0.14	0.091	
17	2,2-ジメチルブタン	0.19	0.20	0.23	0.21	0.085	0.32	0.15	0.13	0.083	
18	シクロペンタン	1.9	1.5	1.7	1.4	1.4	0.89	0.84	1.4	1.2	
19	2,3-ジメチルブタン	0.46	0.54	0.68	0.58	0.20	1.4	0.36	0.32	0.17	
20	2-メチルペンタン	1.4	1.7	1.8	2.3	0.54	5.3	1.4	1.1	0.52	
21	3-メチルペンタン	1.1	1.3	1.5	1.9	0.43	3.4	0.99	0.73	0.41	
22	2-メチル-1-ペンテン	0.37	0.32	0.25	0.29	0.46	0.32	0.21	0.23	0.24	
23	n-ヘキサン	2.0	2.1	3.4	5.4	0.81	2.7	1.4	1.0	0.56	
24	メチルシクロペンタン	0.52	0.62	0.96	0.81	0.21	1.0	0.47	0.32	0.17	
25	ベンゼン	1.5	1.5	2.2	1.8	1.0	1.4	1.1	0.91	0.68	
26	シクロヘキサン	0.58	0.72	1.3	2.2	0.25	0.71	0.41	0.40	0.20	
27	2-メチルヘキサン	0.42	0.40	0.36	0.34	0.17	0.73	0.36	0.25	0.14	
28	2,4-ジメチルペンタン	0.079	0.090	0.088	0.065	0.038	0.18	0.080	0.053	0.046	
29	2,3-ジメチルペンタン	0.17	0.14	0.14	0.12	0.076	0.25	0.11	0.080	0.059	
30	3-メチルヘキサン	0.61	0.54	0.51	0.46	0.26	0.93	0.46	0.34	0.18	
31	2,2,4-トリメチルペンタン	0.63	0.46	0.71	0.84	0.57	0.63	0.34	0.41	0.47	
32	n-ヘプタン	0.98	0.64	0.86	1.4	0.41	0.85	0.64	0.41	0.29	
33	メチルシクロヘキサン	0.91	0.49	0.37	0.26	0.12	0.62	0.34	0.30	0.12	
34	2,3,4-トリメチルペンタン	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.12	0.12	0.14	0.13	
35	トルエン	5.4	6.5	9.7	6.2	2.5	10	9.5	7.5	4.1	
36	2-メチルヘプタン	0.79	0.40	0.50	0.31	0.35	0.40	0.20	0.40	0.19	
37	3-メチルヘプタン	0.39	0.16	0.16	0.18	0.070	0.24	0.13	0.090	0.046	
38	n-オクタン	0.89	0.57	0.44	0.55	0.43	0.41	0.30	0.31	0.24	
39	エチルベンゼン	2.3	2.8	3.7	3.7	1.2	3.6	2.5	2.6	1.4	
40	m,p-キシレン	2.2	2.6	3.2	2.3	1.2	3.8	2.0	1.9	0.82	
41	o-キシレン	0.84	1.0	1.2	0.80	0.47	1.4	0.78	0.71	0.33	
42	スチレン	0.42	0.54	0.59	1.2	0.69	0.54	0.38	0.28	0.14	
43	n-ノナン	1.0	1.1	1.1	0.70	0.56	1.7	0.76	0.74	0.41	
44	イソプロピルベンゼン	0.45	0.45	1.4	0.47	0.23	0.32	0.20	0.17	0.085	
45	n-プロピルベンゼン	0.31	0.41	0.29	0.21	0.15	0.55	0.29	0.27	0.14	
46.1	α-ピネン	0.45	0.47	0.27	0.46	0.46	0.44	0.41	0.22	5.4	
46.2	α-ピネン	-	-	-	-	-	0.16	-	-	5.1	
47.1	β-ピネン	0.12	0.093	0.12	0.13	0.16	0.092	0.085	0.094	0.30	
47.2	β-ピネン	-	-	-	-	-	0.038	-	-	0.14	
48	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.20	0.28	0.20	0.13	0.12	0.44	0.20	0.15	0.080	
49	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.82	1.0	0.81	0.54	0.38	1.6	0.80	0.69	0.24	
50	4-エチルトルエン	0.37	0.43	0.34	0.20	0.14	0.66	0.33	0.29	0.12	
51	3-エチルトルエン	0.77	0.99	0.77	0.52	0.39	1.4	0.74	0.66	0.26	
52	2-エチルトルエン	0.24	0.31	0.25	0.15	0.12	0.48	0.24	0.21	0.11	
53	n-デカン	0.72	0.76	0.79	0.54	0.39	1.7	0.86	0.64	0.29	
54	1,2,3-トリメチルベンゼン	0.23	0.26	0.23	0.13	0.11	0.44	0.20	0.20	0.11	
55	m-ジエチルベンゼン	0.078	0.079	0.072	0.069	0.071	0.11	0.073	0.074	0.071	
56	p-ジエチルベンゼン	0.25	0.27	0.26	0.14	0.12	0.47	0.17	0.20	0.11	
57	n-ウンデカン	0.47	0.55	1.1	0.35	0.27	0.92	0.42	0.46	0.27	
58.1	カンフェン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
58.2	カンフェン	-	-	-	-	-	0.021	-	-	0.12	
59.1	リモネン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
59.2	リモネン	-	-	-	-	-	0.14	-	-	0.23	
60.1	p-シメン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
60.2	p-シメン	-	-	-	-	-	0.057	-	-	0.10	
61	ホルムアルデヒド	5.3	6.8	6.9	5.0	3.6	5.3	4.8	5.1	3.9	
62	アセトアルデヒド	3.6	5.0	4.5	3.2	2.3	3.9	3.3	3.4	2.2	

※1: 平均値の算出にあたり、検出下限値未満の場合、検出下限値の2分の1の値を結果として使用した

※2: 整理番号の枝番が「1」はキャニスターでの試料採取、「2」は捕集管での試料採取 → 一部 データ確認中

(ug/m³)

3 今後の予定

3.1 オゾン生成能に着目した個別 VOC 成分濃度・寄与割合の整理

2. で収集整理した既往調査事例をもとに、個別 VOC 成分濃度や成分群(アルカン・芳香族・アルデヒド類など)の割合を整理する。あわせて、 k_{OH} や MIR などの指標と併せて、オゾン生成に大きく寄与する成分を把握する。

3.2 BVOC 測定結果の整理

オキシダント生成に大きく寄与している可能性が指摘されている植物起源 VOC(BVOC)について、H24 年度～H25 年度の環境省調査の結果を整理するとともに、既往調査事例とも比較する。また、植物から排出強度と大気中での寿命を考慮して、測定結果の妥当性を検討する。