

図 10(3) 環境省調査結果(左図: MIR x VOC 濃度 右図:VOC 組成)

5.2 東京都調査結果

図 11 に VOC 分類別の MIR x 濃度およびその割合を示す。H21 年度調査を実施した、国設東京、八幡山に着目した場合、MIR x 濃度は、八幡山 > 国設東京 であるが、両地点ともに H18 年度 ~ H19 年度調査と比較すると、平成 21 年度は値が大きく低下している。荒川、日比谷、松原橋に着目すると、MIR x 濃度の値は、荒川、日比谷で同程度、松原橋ではこれら 2 地点よりも高かった。また、H17 年度 ~ H19 年度の 3 年間で、荒川はやや減少、日比谷ではほぼ横ばいであったが、松原橋では増加する傾向が見られた。

寄与割合に着目すると、H21 年度調査では国設東京は芳香族の比率が最も高く、八幡山では芳香族とアルケン類の比率が同程度であった。また、H19 年度調査で荒川、日比谷では芳香族の寄与が最大であり、松原橋ではアルケン類の寄与が大きかった。

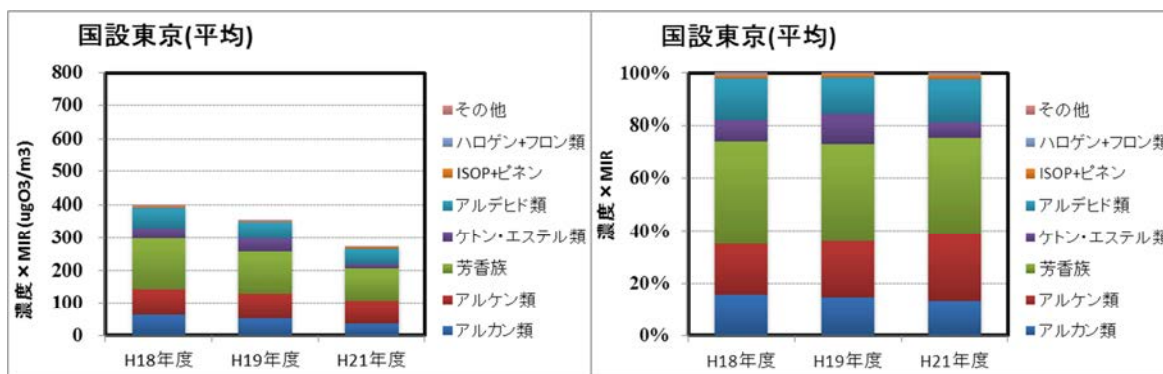


図 11(1) 東京都調査結果(左図: MIR x VOC 濃度 右図:VOC 組成)

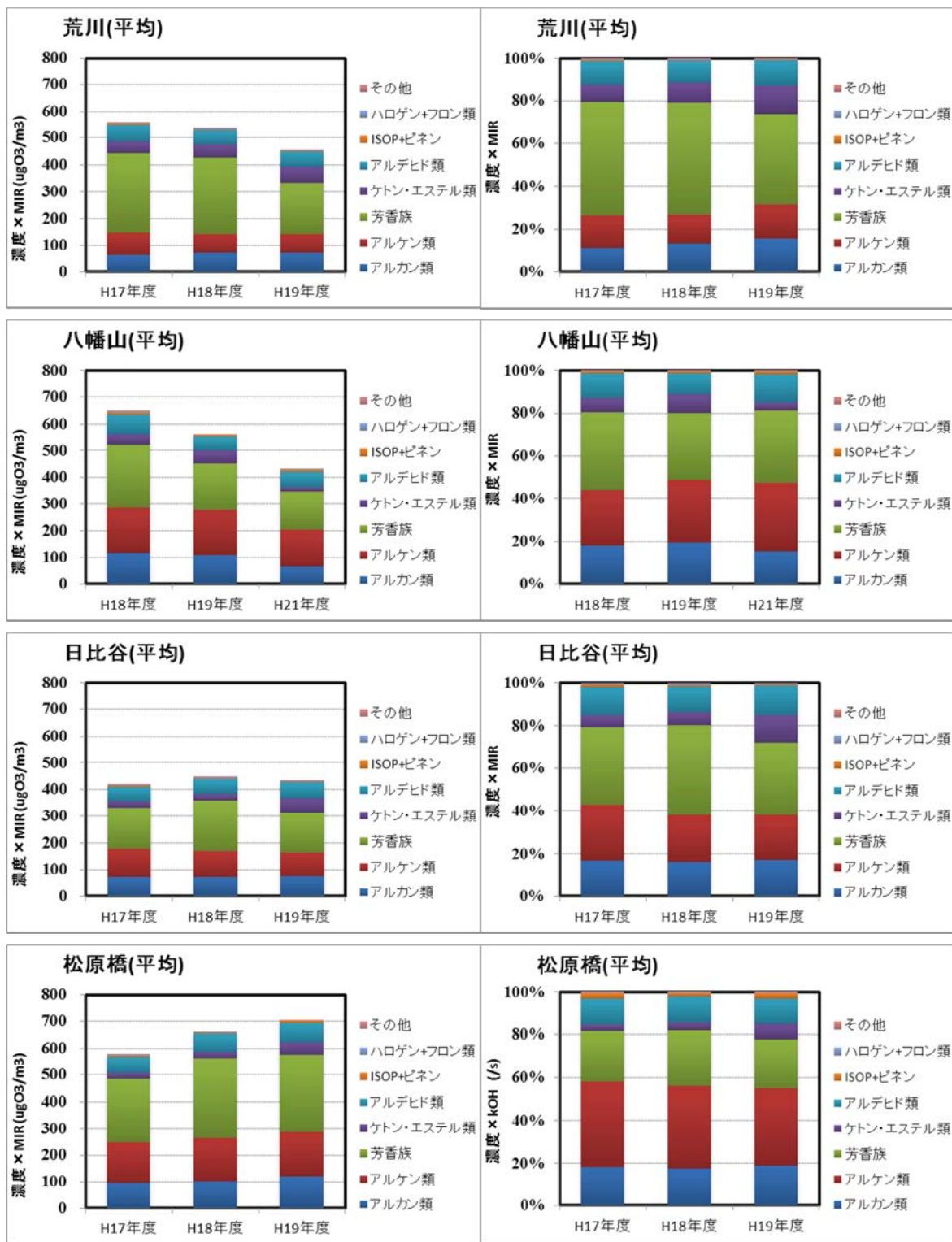


図 11(2) 東京都調査結果(左図: MIR × VOC 濃度 右図: VOC 組成)

5.3 埼玉県調査結果

図 12 に VOC 分類別の MIR × 濃度およびその割合を示す。MIR × 濃度を地点別に比較した場合、昼夜平均では戸田、鴻巣、幸手は平成 24 年度調査で 200 ~ 250ugO₃/m³ で同程度、寄居はこれらの地点よりも低く、100ugO₃/m³ 程度であった。経年変化については寄居では、H21 年度以降、減少傾向が見られるが、寄居地点以外では VOC 濃度と同様に、H21 年度から H22 年度で減少が見られたが、その後の変化は比較的小さかった。昼夜別に見た場合、各地点共に比較的差が小さい。

割合に着目した場合、昼夜平均では寄居地点以外は芳香族の寄与が最大であった。寄居地点では、アルケン類、芳香族、アルデヒド類の寄与が同程度であった。昼夜別の比較では、アルデヒド類の寄与が日中の方がやや大きい点以外は、各地点共に大きな差異は見られなかった。経年変化についても戸田において、芳香族寄与が減少する傾向が見られた以外は特に顕著な傾向は見られなかった。

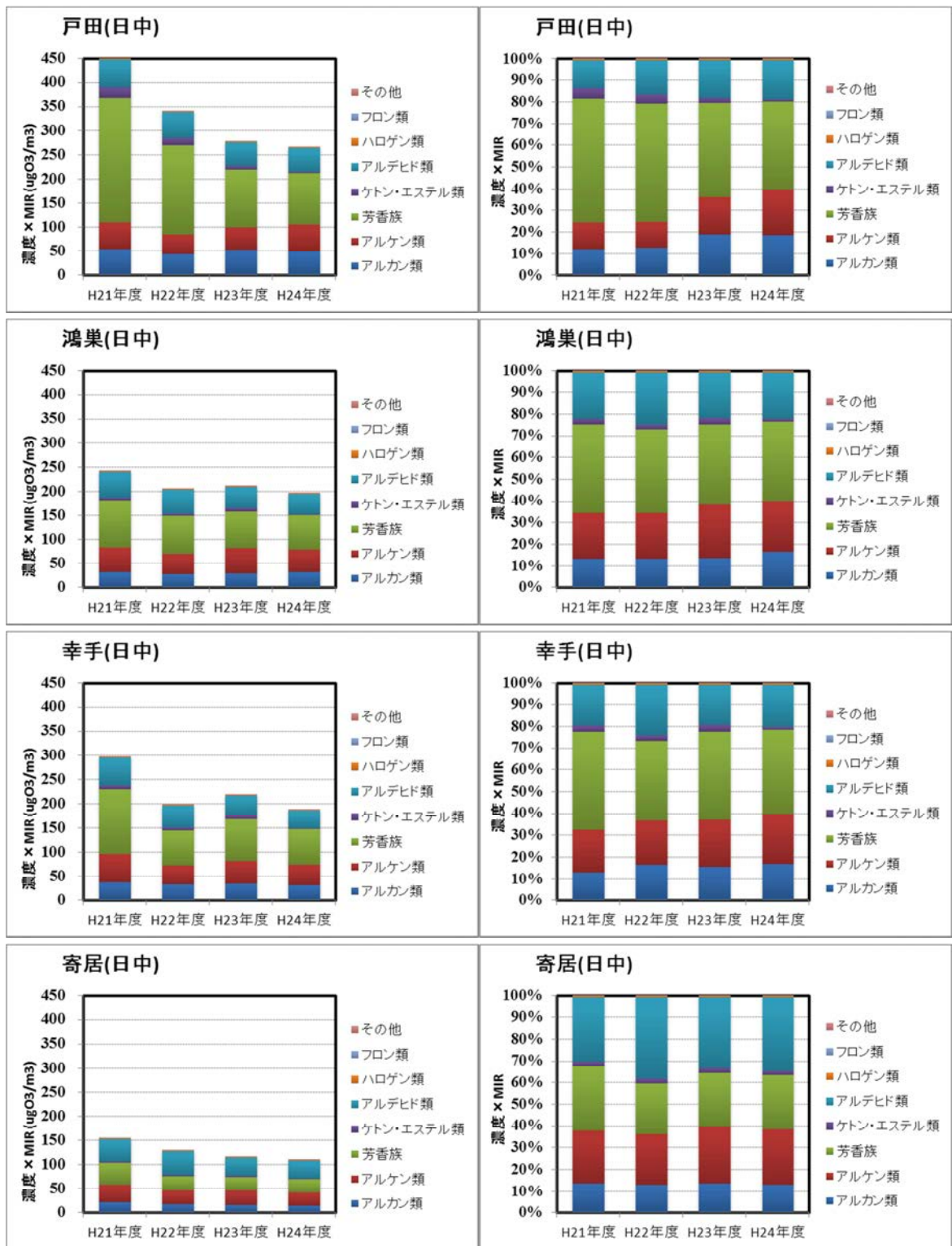


図 12(1) 埼玉県調査結果(左図:日中 MIR x VOC 濃度 右図:日中 VOC 組成)

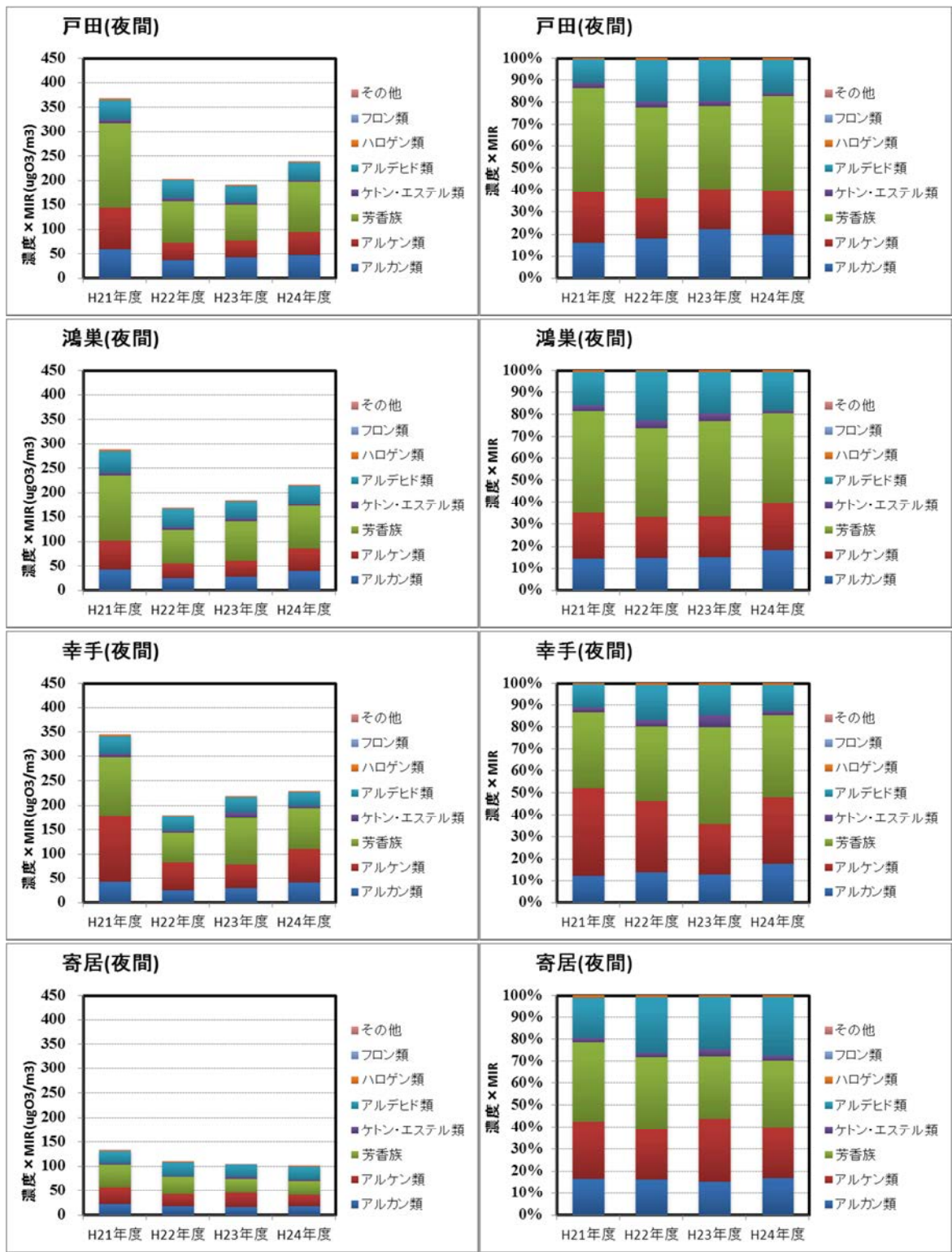


図 12(2) 埼玉県調査結果(左図:夜間 MIR × VOC 濃度 右図:夜間 VOC 組成)

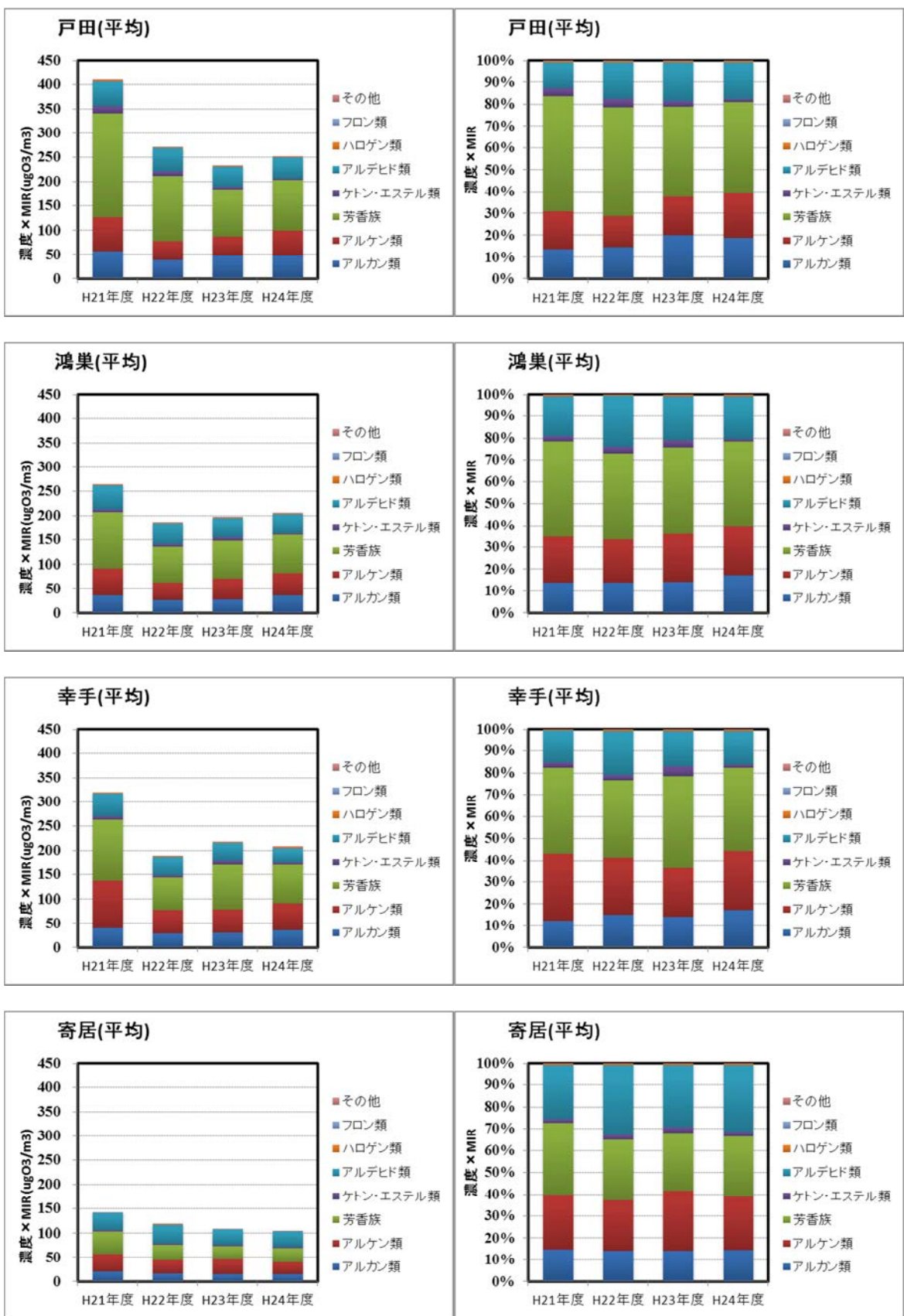


図 12(3) 埼玉県調査結果(左図:平均 MIR×VOC 濃度 右図:平均 VOC 組成)

5.4 首都大学調査結果

図 13 に VOC 分類別の MIR × 濃度およびその割合を示す。MIR × 濃度は、夏季にやや高く、春季、冬季に低い傾向がみられた。

割合については、夏季について BVOC の寄与が他の季節よりも大きい特徴が見られた以外は特徴的な差異は見られず、年間を通じて芳香族の寄与が最大であった。

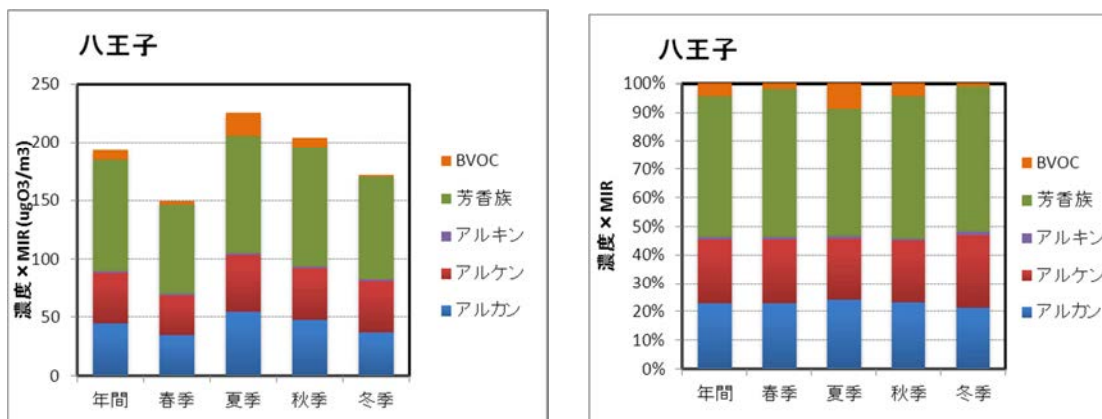


図 13 首都大学調査結果(左図: MIR × VOC 濃度 右図:VOC 組成)

6 VOC 排出量と大気中濃度の関係

平成 18 年度より実施された揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制制度の導入以降、国内の VOC 排出量は年々減少していることが報告されている。ここでは、環境省の VOC 排出インベントリで集計されている VOC 成分別排出量の経年変化と平成 18 年度～平成 23 年度に実施された VOC モニタリング調査で得られた VOC 濃度の経年変化の比較を行った。VOC 排出インベントリで集計されている VOC 成分と VOC モニタリング調査で測定された VOC 成分のうち、共通している物質に着目し(表 3)、解析を行った。解析にあたっては、全国の排出量および、全国平均の大気濃度について、平成 18 年度を基準とした割合(指数)で経年変化の比較を行った(図 14)。

図 14 より、VOC の排出量は、1,3,5-トリメチルベンゼンを除いて、減少傾向となっており、大気中濃度も、平成 18 年度と平成 24 年度と比較すると、ブタノール、酢酸ブチルを除いて減少している。これらの物質を除いて、平成 18 年度から平成 24 年度にかけての変化率を排出量と大気濃度と比較すると、ほぼ同程度か、大気濃度の減少率の方が大きい物質が多い。特にトルエンについては、排出量と大気濃度の経年変化率もほぼ同じとなっている。

表 3 排出量・大気濃度の対象成分

物質名	排出量	大気濃度	比較対象
トルエン			
キシレン(+エチルベンゼン)			
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			
シクロヘキサン			
n-ヘプタン			
2-メチル-1-ブテン			
2-メチル-2-ブテン			
2-メチルペンタン			
trans-2-ブテン			
その他(炭化水素系)			
メチルアルコール			
エチルアルコール			
イソブチルアルコール			
その他(アルコール系)			
その他(ケトン系)			
その他(エステル系)			
エチレングリコール			
エチレングリコールモノブチルエーテル			
プロピレングリコールモノメチルエーテル			
その他(エーテル系/グリコールエーテル系)			
クロロホルム			
テトラクロロエチレン			
その他(ハロゲン系)			
N-メチル-2-ピロリドン			
N,N-ジメチルホルムアミド			
二硫化炭素			
その他(別記以外の単体溶剤)			
工業ガソリン2号(ゴム揮発油)			
工業ガソリン4号(ミネラルスピット)			
工業ガソリン5号(クリーニングソルベント)			
ソルベントナフサ(コールタールナフサ)			
印刷インキ用高沸点溶剤			
塗料用石油系混合溶剤			
その他(石油系混合溶剤)			
特定できない物質			

平成 25 年度 光化学オキシダント調査検討会（第 4 回）資料

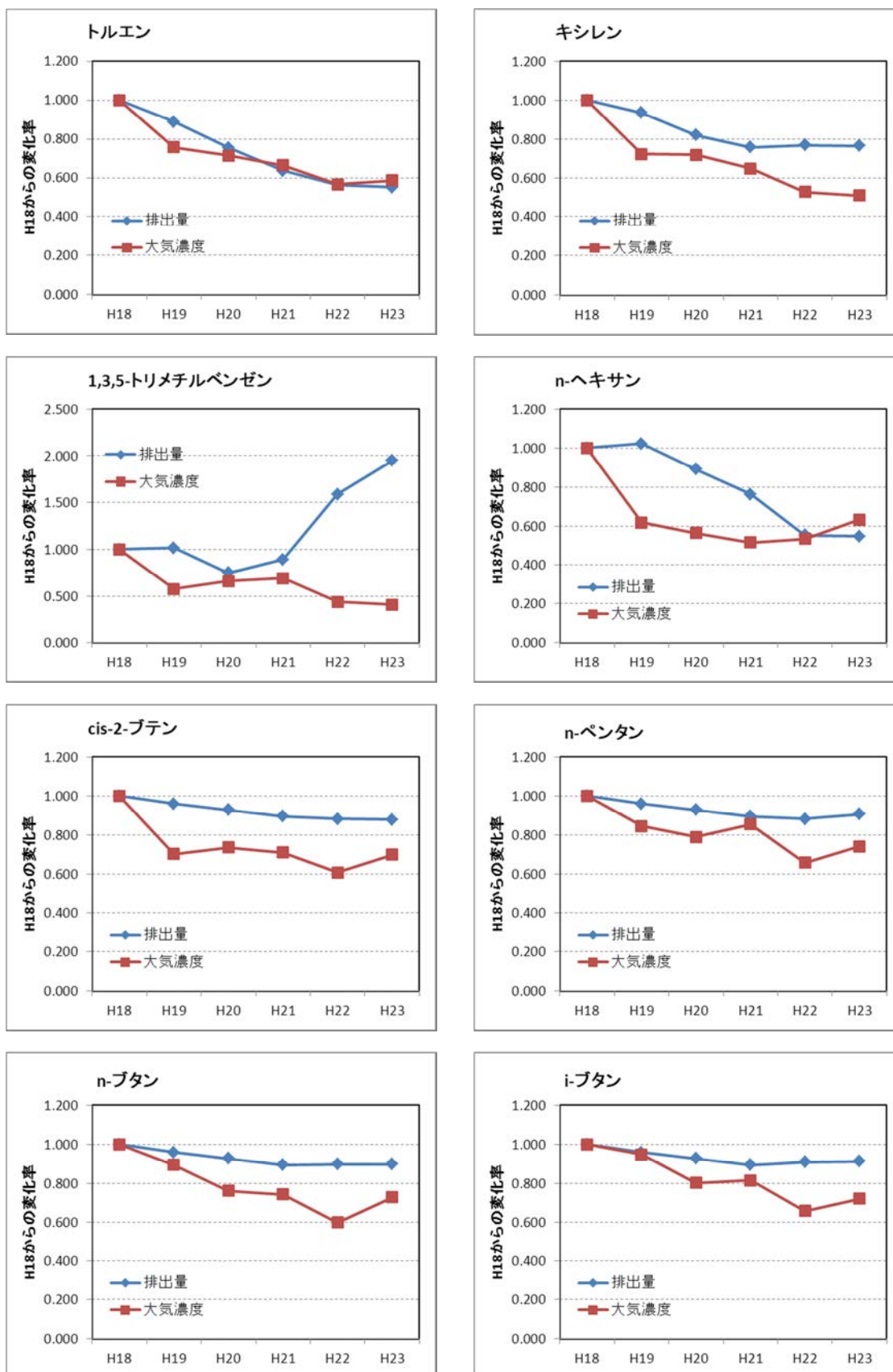


図 14(1) VOC 排出量と大気濃度の経年変化(全国)

平成 25 年度 光化学オキシダント調査検討会（第 4 回）資料

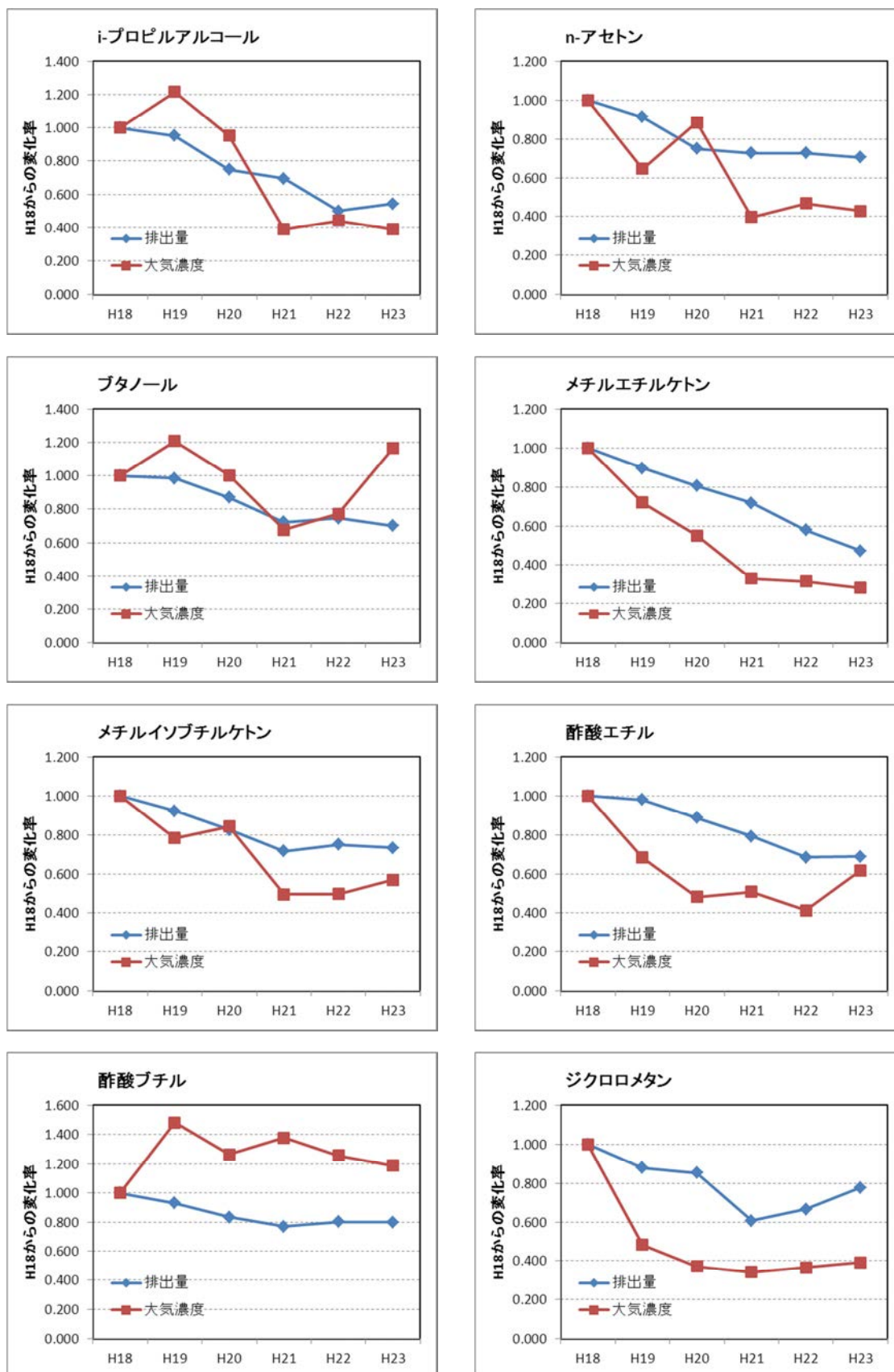


図 14(2) VOC 排出量と大気濃度の経年変化(全国)

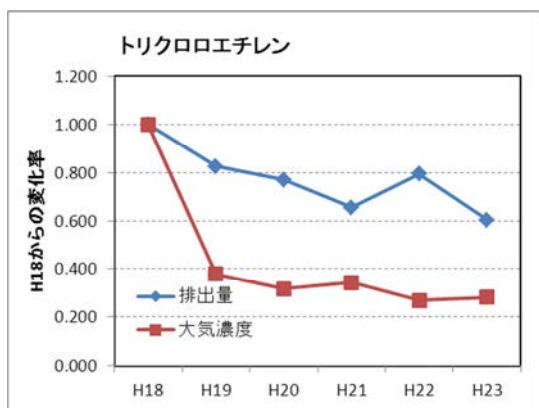


図 14(3) VOC 排出量と大気濃度の経年変化(全国)

7 VOC 調査結果のまとめ

これまでの VOC 調査結果から、以下の点が示唆される。

VOC の成分別濃度に着目した場合、割合としてアルカン類が多い。また、寄居、前橋など郊外地点ではアルデヒド類の割合が相対的に高い傾向が見られる。

郊外では光化学反応により生成したアルデヒドの寄与が相対的に大きい可能性を示唆
大気 の VOC 濃度は、長期的には減少傾向であり、概ね排出量減少のトレンドと一致するが、数年間のスケールでは減少トレンドが明瞭ではない場合もある。

VOC 濃度は気象要因等により日々の変動が大きく、サンプル数が十分でない傾向がはっきりしない

渋川や佐倉など地点によって BVOC の割合が他地点よりも顕著に高い地点がある。

BVOC の寄与は地点依存性(周囲の植生)に大きく影響を受けている

OH ラジカルとの反応性を考慮すると、アルケン類やアルデヒド類が重要な成分となり、濃度割合としては大きい、アルカン類の寄与は相対的に小さくなる。

アルケン類やアルデヒド類の k_{OH} がアルカン類よりも大きいため

VOC 成分としては他の成分よりも寄与の小さい BVOC についても、OH ラジカルとの反応性を考慮すると、特に夏季には、非常に影響が大きくなる地点がある(佐倉、渋川)。

イソプレン、テルペン類の k_{OH} は他の VOC と比較して非常に大きいため

MIR を考慮すると、OH ラジカルとの反応性を考慮した場合と比較しても芳香族の寄与が相対的に大きくなる

芳香族の MIR が他の VOC と比較して大きく、OH ラジカルとの反応後の後続反応によるオゾン生成への影響が大きいことが示唆される

個別 VOC 成分の測定は、従来のキャニスターまたは固体捕集による GC/MS 法では多くの試料を分析するのが困難なため、高時間分解能(例えば 1 時間毎)での測定例や長期的な連続モニタリングの事例は非常に少ない。また、国内では関東地方以外の調査事例がほとんどない点が、今後

の課題として挙げられる。

8 BVOC 調査結果の整理

8.1 はじめに

植物起源 VOC(BVOC)排出量の実態は未解明な点が多く、まずは測定データの蓄積が重要である。このため、排出インベントリの精緻化に資することを目的として、環境省では前年度(H24 秋季、H24 冬季)に引き続き、夏季の BVOC 大気濃度の実測調査を実施した。本資料では、今年度実施した夏季調査結果を中心に整理した。また、前年度調査結果との比較、季節別・地点別の特徴等を整理した。

8.2 H25 年度調査概要

表 4 に今年度調査の概要を示す。BVOC の調査地点は前年度と同様に、市街地の代表地点としてさいたま市役所(さいたま市)、山間部の代表地点として、群馬県林木育種場(渋川市)とした。調査地点位置図を図 15、現地写真を図 16 に示す。

表 4 調査概要(平成 25 年度)

項目	内容	備考
調査地点	2 地点	山間部1地点(群馬県:林木育種場) 市街地1地点(埼玉県:さいたま市役所)
調査回数	1 回	夏季 7 日間 (平成 25 年 7 月 29 日 ~ 8 月 5 日)
調査項目	植物起源 VOC の成分 およびアルデヒド類(ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド)、その他 VOC (計 63 成分)	BVOC 成分は、イソプレン テルペン類(-ピネン、 -ピネン、リモネン、カンフェン、p-シメン)
捕集方法	キャニスターによる試料採取 および 固体捕集剤による吸着捕集	昼夜別採取(9 時-17 時、17 時-翌 9 時)
分析方法	GC-MS または、GC-FID により定量(アルデヒド類は、HPLC-UV 法)	

*前年度の調査方法との違いについては、(補足)に整理した。



図 15 植物起源 VOC 環境調査地点位置図



図 16 植物起源 VOC 環境調査地点写真(左図:群馬県林木育種場 右図:さいたま市役所)

8.3 夏季調査結果

夏季の BVOC 濃度の調査結果を図 17 に示す。平均濃度を物質毎に比較した結果を図 18、成分間の相関係数を表 5 に整理した。

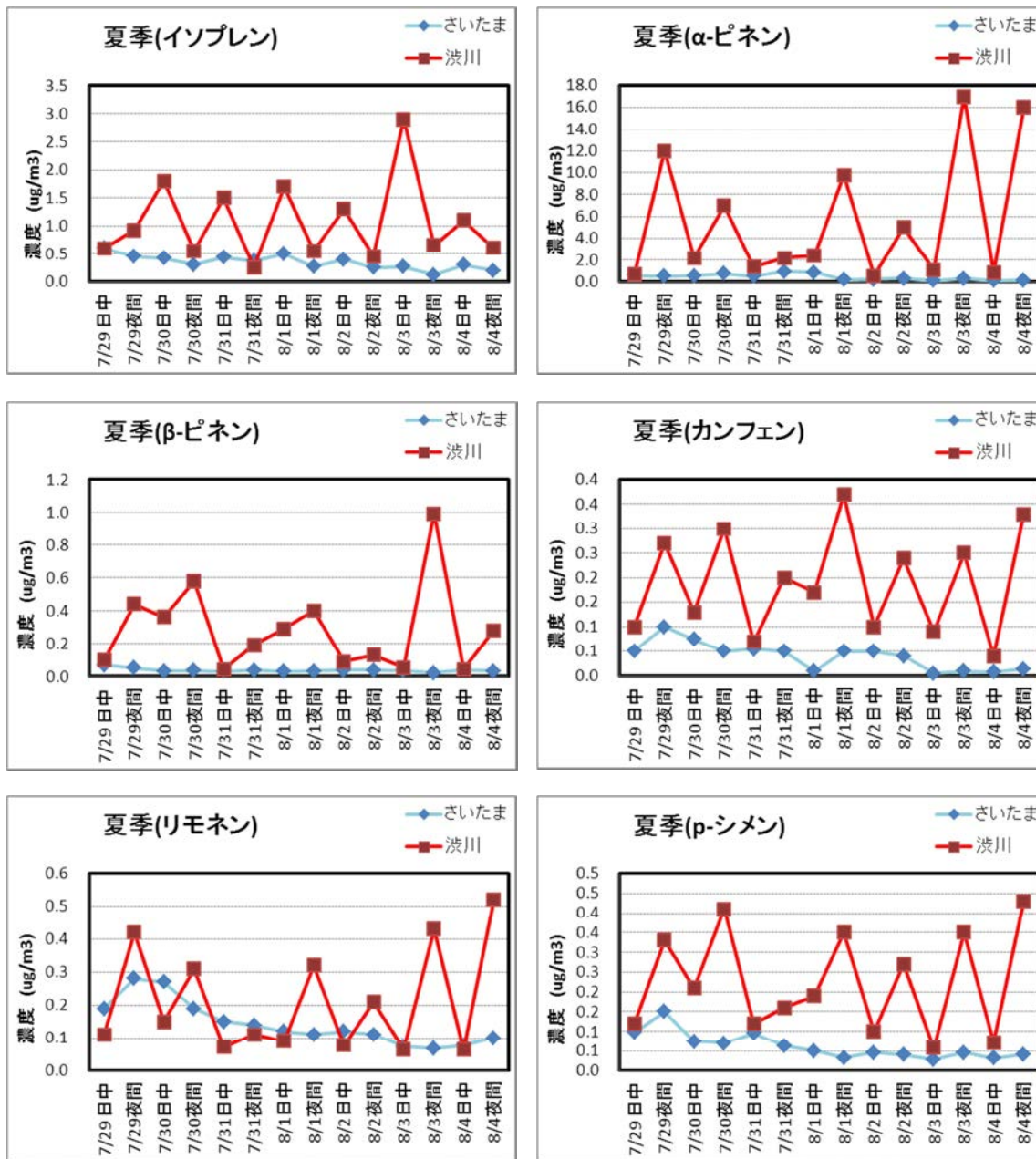


図 17 BVOC 環境濃度調査結果(夏季)

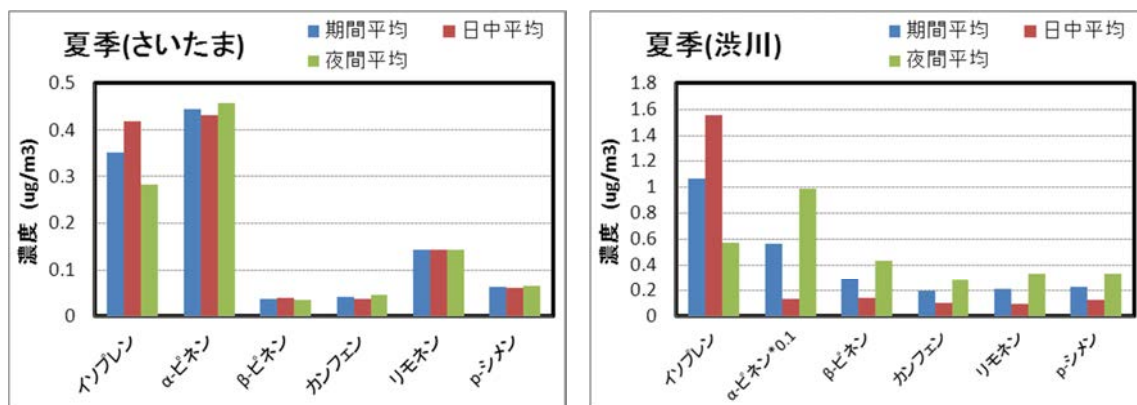


図 18 BVOC 環境濃度調査結果(成分別平均濃度)⁴

表 5(1) 成分間の相関係数(夏季 - さいたま)

さいたま(夏季)

	イソプレン	-ピネン	-ピネン	カンフェン	リモネン	p-シメン
イソプレン	1.000					
α-ピネン	0.574	1.000				
β-ピネン	0.656	0.146	1.000			
カンフェン	0.484	0.342	0.390	1.000		
リモネン	0.592	0.481	0.425	0.883	1.000	
p-シメン	0.607	0.465	0.526	0.791	0.835	1.000

表 5(2) 成分間の相関係数(夏季 - 渋川)

渋川(夏季)

	イソプレン	α-ピネン	β-ピネン	カンフェン	リモネン	p-シメン
イソプレン	1.000					
α-ピネン	-0.438	1.000				
β-ピネン	-0.323	0.757	1.000			
カンフェン	-0.575	0.793	0.602	1.000		
リモネン	-0.489	0.971	0.697	0.843	1.000	
p-シメン	-0.554	0.865	0.715	0.930	0.923	1.000

⁴ 渋川地点の -ピネンについては、オーダーをそろえるために 0.1 倍した値を比較

（ 1 ）地点間の濃度比較

渋川の方がさいたまと比較して、すべての成分についてほとんどのサンプルで高濃度であった。ただし、リモネンについては、日中の濃度は両地点での濃度差は比較的小さかった。

- さいたまの方が高濃度の成分は なし
- 渋川の方が高濃度の成分は、すべての成分
- 両地点で濃度差が小さい成分は、リモネン(日中)

（ 2 ）昼夜別の濃度変動

さいたまは、渋川と地点と比較すると、すべての BVOC について低濃度で推移し、昼夜別の濃度差もほとんどみられない。一方、渋川地点については、イソプレンは日中に濃度が高く、テルペン類は夜間に濃度が高い傾向が顕著であった。イソプレンについては、日射量がない夜間は植物からの放出がなくなることが反映されているものと考えられる。ただし、渋川地点の周囲の優占種であるスギについては、イソプレンは放出しないとされているため、スギ以外の植物からの影響を強く受けていることが示唆される。

- 日中の方が高濃度の成分は、イソプレン(渋川)
- 夜間の方が高濃度の成分は、テルペン類(渋川)

（ 3 ）成分間の相関

イソプレンはさいたま、渋川の両地点とも他の成分との相関がほとんど見られなかった。特に渋川では昼夜別の濃度変動がテルペン類とは逆のため、相関係数も負の値となっている。一方、両地点ともに p-シメンはカンフェンやリモネンとの相関が高かった。また、渋川地点では、 -ピネンは他のテルペン類との相関が比較的高かった。

- 相関が高い成分は、p-シメンとカンフェン、リモネン、 -ピネンと他のテルペン類(渋川)
- 他の成分と相関が低いのは、イソプレン

8.4 前年度調査結果との比較

平成 24 年度に実施した、秋季および冬季調査の結果と、今年度の夏季調査の結果を併せ、季節別の BCVOC 濃度を図 19 に整理した。

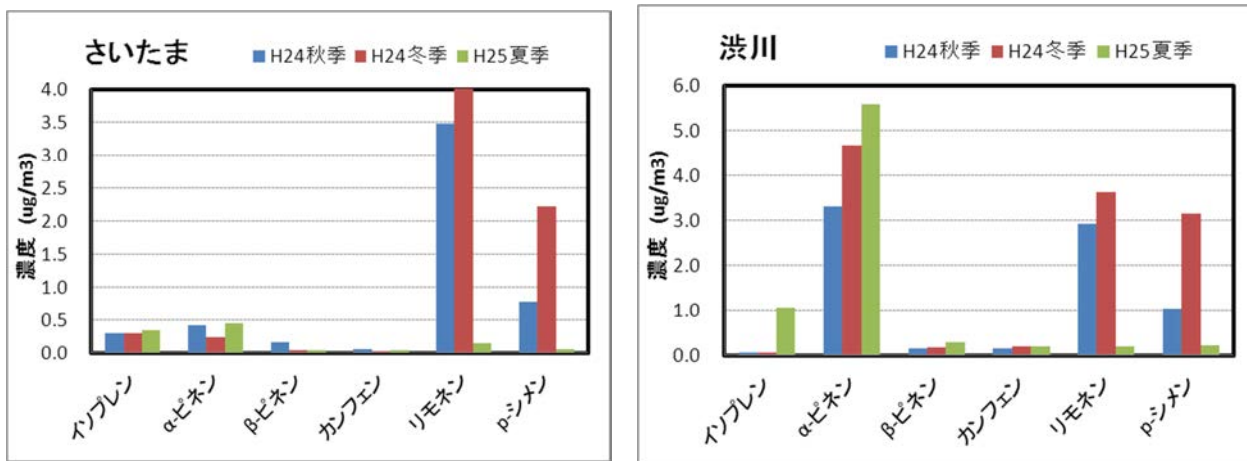


図 19 BVOC の季節別平均濃度

図5より、渋川地点では、イソプレン、 α -ピネンについて、夏季の方が、秋季・冬季と比較する濃度が高く、特にイソプレンについてはこの傾向が顕著であった。また、カンフェンについては、3季で濃度差が小さく、リモネン、p-シメンについては、夏季の方が明らかに低濃度であった。さいたま地点では、イソプレンについては、夏季の方が、秋季・冬季よりやや濃度が高かったが、 α -ピネン、カンフェンについては、明瞭な季節変動は認められない。リモネン、p-シメンについては、渋川地点と同様に夏季の方が明らかに低濃度であった。なお、両地点で共通して見られるリモネン、p-シメンについての夏季と秋季・冬季の大きな濃度差は、測定方法の違いに起因している可能性も考えられる。

8.5 BVOC 濃度レベルの妥当性検討

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、本調査による大気中 BVOC の濃度レベルの妥当性を検討した。ここでは、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 × 1/100)程度になるという考え方にに基づき検討を行った。

(1) 排出強度の比較

表 6 に、BVOC の排出量推計モデルとして世界的に広く採用されている MEGAN2.1 (Guenther *et al.*, 2012) で設定されている BVOC の基礎放出量および、国内の樹木(スギ・ヒノキ)からの BVOC 基礎放出量の調査事例として、Bao *et al.*,(2010)、Matsunaga *et al.*,(2013) のデータを整理した。Matsunaga *et al.*,(2013) の報告では、日本国内の優占種であるスギ(*Cryptomeria japonica*) は日本固有種であり、イソプレンは放出しないとされている。また、同じ樹種でも場所や季節によって基礎放出量自体や放出される BVOC の組成が変化することが指摘されている。

表 6 BVOC の基礎放出量

排出量	MEGAN	MEGAN	Bao <i>et al.</i>	Bao <i>et al.</i>	Matsunaga <i>et al.</i>	Matsunaga <i>et al.</i>	Matsunaga <i>et al.</i>	Matsunaga <i>et al.</i>
	温帯針葉樹 ($\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	温帯落葉樹 ($\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	スギ ($\mu\text{g g}_{\text{dw}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	ヒノキ ($\mu\text{g g}_{\text{dw}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	田無スギ(冬) (% MNT)*	田無スギ(夏) (% MNT)*	田無ヒノキ(冬) (% MNT)*	田無ヒノキ(夏) (% MNT)*
イソプレン	600	10000	None	None	None	None	None	None
α -ピネン	500	400	1.3	1.89	13	13.2	3.3	5.6
β -ピネン	300	130	0.06	0.22	4.3	20.1	2	2.1
カンフェン	None	None	None	None	0.9	2.6	0.8	2.1
リモネン	100	80	0.4	0	6.8	4.3	7.3	1.6
p-シメン	None	None	0.1	0.28	1.3	1.8	4.1	3.4

(% MNT) : 全モノテルペンに占める割合

(2) 大気中での反応による減衰

BVOC は大気中で様々な反応により減衰していくものと考えられる。その中でも、OH ラジカル、オゾン、NO₃ ラジカルとの反応による減衰に着目し、BVOC 成分について反応速度定数を既往文献から(Atkinson *et al.*, 2003, Strekowski *et al.*, 2009, Stephanle *et al.*, 1990) 整理した(表 7)。

表 7 BVOC と OH、オゾン、NO₃ による反応速度定数

	kOH	kO3	kNO3
	($\times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	($\times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
イソプレン	100	1.27	0.7
α -ピネン	52.3	8.4	6.16
β -ピネン	74.3	1.5	2.51
カンフェン	53	0.09	0.66
リモネン	164	21	12.2
p-シメン	15.1	<0.005	0.00099

また、OH ラジカルの濃度を $2 \times 10^6 \text{ molecule/cm}^3$ 、オゾン濃度を $7 \times 10^{11} \text{ molecule/cm}^3$ (=30ppb)、NO₃ ラジカル濃度を $2.5 \times 10^8 \text{ molecule/cm}^3$ (=10ppt) と仮定した場合(Atkinson *et al.*, 2003b)の寿命を算出した(表 8)。

表 8 BVOC と OH、オゾン、NO₃ の反応による大気中の寿命

	OH	O3	NO3
	(hour)	(hour)	(min)
イソプレン	1.4	31.2	95.2
α -ピネン	2.7	4.7	10.8
β -ピネン	1.9	26.5	26.6
カンフェン	2.6	440.9	101.0
リモネン	0.8	1.9	5.5
p-シメン	9.2	7936.5	67340.1

OH: $2 \times 10^6 \text{ molecule/cm}^3$
 O3: $7 \times 10^{11} \text{ molecule/cm}^3$
 NO3: $2.5 \times 10^8 \text{ molecule/cm}^3$

表 8 より、日中については、OH ラジカルとオゾン酸化による反応速度の比較、夜間については NO₃ ラジカルとオゾン酸化による反応速度を比較すると、BVOC の大気中の減衰は、日中は OH ラジカル、夜間は NO₃ ラジカルとの反応によるものが支配的であると考えられる。

(3) 大気中での濃度比の推定

BVOC の大気中での濃度比は、表 6 に示した排出強度(E)と表 8 に示した大気中での寿命(LT)の積で近似できるものとして、 α -ピネンを基準とした場合の大気中での BVOC の推定濃度比(式 3)を算出した(表 10)。ここでは、前述のとおり BVOC の大気中の寿命は、日中は OH ラジカル、夜間は NO₃ ラジカルとの反応により支配的に決まるものと仮定し、排出量は表 6 の各基礎放出量データに対応させて、最大 8 ケース(表 9)の濃度比を求めた。

$$F_i = (E_i \times LT_i) / (E_a \times LT_a) \dots (式 3)$$

Fi:成分 i の推定濃度比 Ei:成分 i の基礎放出量 LTi:成分 i の大気中での寿命
 Fa: α -ピネンの推定濃度比 Ea: α -ピネンの基礎放出量 LTa: α -ピネンの大気中での寿命

表 9 大気中における BVOC の推定濃度比の排出強度設定

	樹種	出典
推定濃度	温帯針葉樹	MEGAN(Guenther <i>et al.</i> , 2012)
推定濃度	温帯落葉樹	MEGAN(Guenther <i>et al.</i> , 2012)
推定濃度	スギ	Bao <i>et al.</i> 2010
推定濃度	ヒノキ	Bao <i>et al.</i> 2010
推定濃度	田無スギ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> , 2013
推定濃度	田無スギ(夏)	Matsunaga <i>et al.</i> , 2013
推定濃度	田無ヒノキ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> , 2013
推定濃度	田無ヒノキ(夏)	Matsunaga <i>et al.</i> , 2013

表 10(1) 大気中における BVOC の推定濃度比(日中)

	MEGAN 温帯針葉樹	MEGAN 温帯落葉樹	Bao <i>et al.</i> スギ	Bao <i>et al.</i> ヒノキ	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(夏)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(夏)	with:OH
イソプレン	0.6	13.1	-	-	-	-	-	-	-
α -ピネン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
β -ピネン	0.4	0.2	0.0	0.1	0.2	1.1	0.4	0.3	0.3
カンフェン	-	-	-	-	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4
リモネン	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.7	0.1	0.1
p-シメン	-	-	0.3	0.5	0.3	0.5	4.3	2.1	

表 10(2) 大気中における BVOC の推定濃度比(夜間)

	with:NO3							
	MEGAN 温帯針葉樹	MEGAN 温帯落葉樹	Bao <i>et al.</i> スギ	Bao <i>et al.</i> ヒノキ	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(夏)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(夏)
イソプレン*	10.6	220.0	-	-	-	-	-	-
α-ピネン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
β-ピネン	1.5	0.8	0.1	0.3	0.8	3.7	1.5	0.9
カンフェン	-	-	-	-	0.6	1.8	2.3	3.5
リモネン	0.1	0.1	0.2	0.0	0.3	0.2	1.1	0.1
p-シメン	-	-	478.6	921.8	622.2	848.5	7730.6	3777.8

*本来は日射がない場合は排出量は0

表 10(3) 大気中における BVOC の推定濃度比(平均)

	with:OH,NO3							
	MEGAN 温帯針葉樹	MEGAN 温帯落葉樹	Bao <i>et al.</i> スギ	Bao <i>et al.</i> ヒノキ	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無スギ(夏)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(冬)	Matsunaga <i>et al.</i> 田無ヒノキ(夏)
イソプレン	5.6	116.5	-	-	-	-	-	-
α-ピネン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
β-ピネン	0.9	0.5	0.1	0.2	0.5	2.4	1.0	0.6
カンフェン	-	-	-	-	0.4	1.0	1.3	1.9
リモネン	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.9	0.1
p-シメン	-	-	239.4	461.2	311.3	424.5	3867.5	1889.9

(4) BVOC の大気中での推定濃度比と実測値の比較

表 10 で示した BVOC の大気中での推定濃度比と、本調査での BVOC 実測値から算出した濃度比を比較した結果を図 20 に整理した。

図 6 より、β-ピネンについては、さいたま地点では推定濃度比と実測値のオーダーは比較的近い。渋川地点での実測値は推定濃度比の下限值付近であった。カンフェン、p-シメンは、両地点ともに日中は推定値と実測値の差は小さいが、夜間は推定濃度比の方が高い。リモネンは、さいたま地点では夏季は推定濃度比と実測値は近いが、秋季・夏季は推定濃度比が過大であった。渋川地点では、夏季については推定濃度比の下限值に近く、秋季・冬季は推定濃度比の上限値に近かった。

本解析の結果、推計濃度比と比較して、実測濃度比が小さい成分は、排出強度と大気中での寿命から考えるとより多く存在するはずの物質であり、実測濃度比の方が大きい成分は、その逆を示唆している。ただし、このようなケースでも、実測値の確からしさに問題があるとは限らず、推定的前提となっている、BVOC の基礎放出量や、大気中の寿命の値に不確かさがある可能性も考えられる。

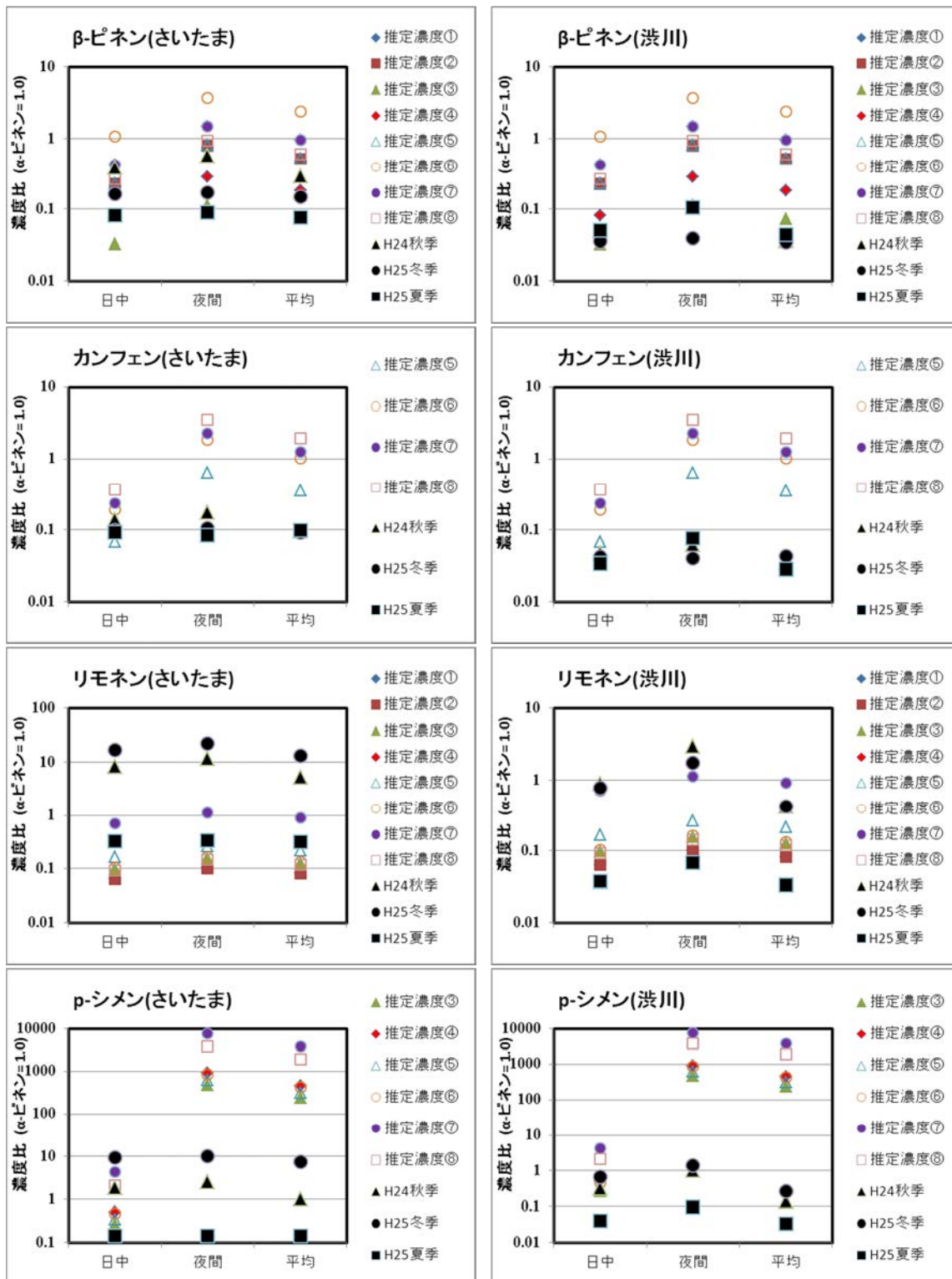


図 20 BVOC の推定濃度比と実測値の比較

(5) 既往調査事例との比較

国内で大気中のイソプレン、ピネン類以外の BVOC について、継続的に濃度が測定されている事例は少ないが、東京郊外での調査事例(田島ら, 2010) について、前記と同様に季節別の平均

濃度(図 21)、 α -ピネンを基準とした推定濃度比と実測値の比較(図 22)を行った。なお、この事例の調査概要については表 11 に示したとおりであるが、日中のみの濃度データであることに留意が必要である。

図 21 より、BVOC のうちイソプレンは夏季に顕著な高濃度がみられ、他のテルペン類については、夏季および秋季の濃度が、春季・冬季よりやや高い傾向が見られた。環境省調査の結果と比較すると、イソプレンについては、さいたま、渋川地点よりも濃度レベルが高く、テルペン類については、低い傾向が見られた。

図 22 より、 α -ピネンに対する濃度比は、 α -ピネン、リモネンについての実測値は推定濃度比の下限値に近く、カンフェンについては推定濃度比の方が過大となる傾向が見られた。

表 11 既往調査概要(田島ら,2010)

調査地点	東京都八王子市(首都大学東京南大沢キャンパス)
調査期間	2002 年 5 月～2008 年 12 月
サンプリング	概ね週 1 回 14:30～15:30 のうち 1 分間
捕集方法	キャニスター
測定成分	BVOC(イソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネン)を含む 58 成分
分析方法	GC-FID 法

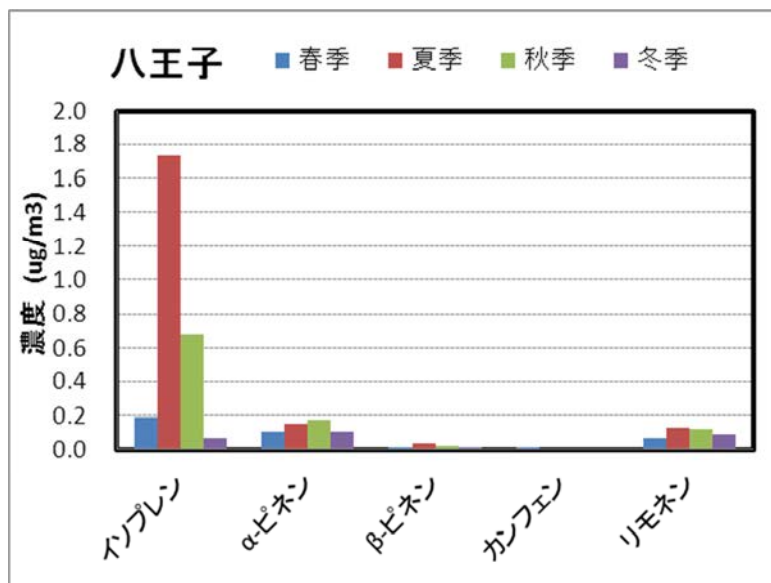


図 21 BVOC 季節別平均濃度(既往調査)

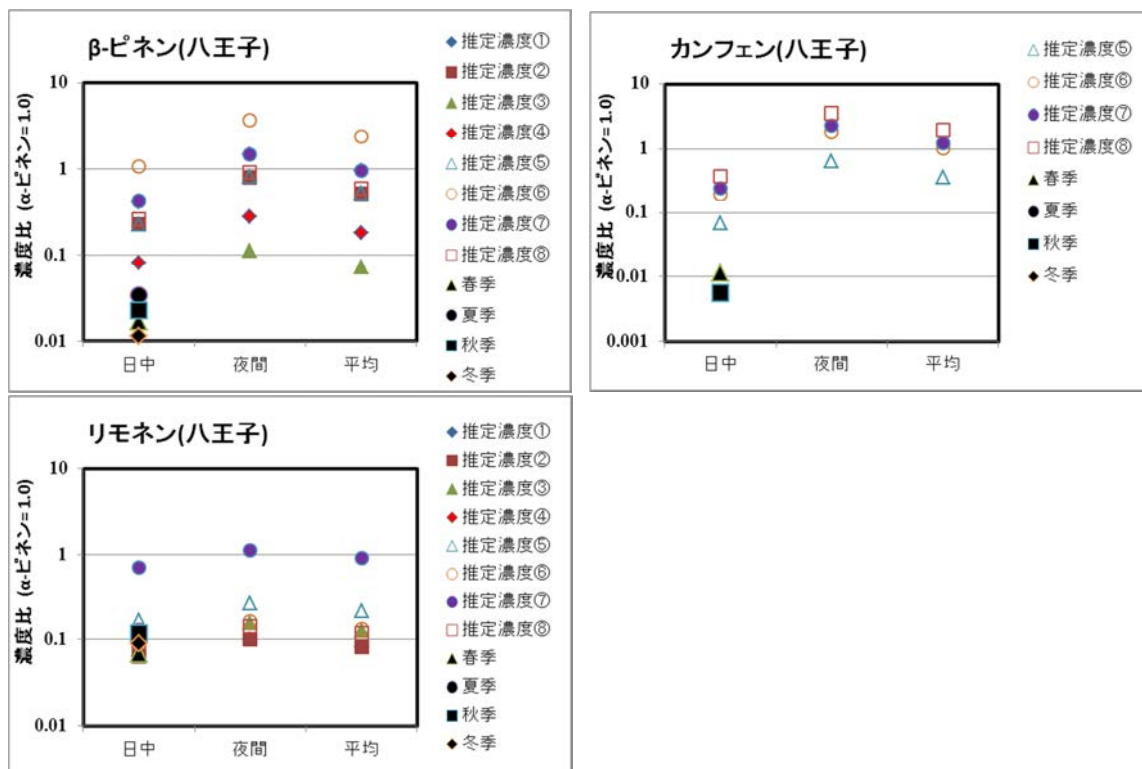


図 22 BVOC の推定濃度比と実測値の比較(既往調査)

9 (参考資料)

9.1 設定した KOH、MIR 一覧

物質名	KOH ¹⁾	MIR ²⁾	物質名	KOH ¹⁾	MIR ²⁾
1 アセチレン	0.9	0.95	63 1,3-ブタジエン	66.6	12.61
2 エチレン	8.52	9	64 酢酸メチル	0.0448	0.038
3 エタン	0.248	0.28	65 ジ酢酸メチル	0.145	0.041
4 プロピレン	26.3	11.66	66 酢酸エチル	0.106	0.022
5 プロパン	1.09	0.49	67 四塩化炭素	<0.01	0
6 イソブタン	2.12	1.23	68 酢酸イソブチル	0.0412	0.0187
7 n-ブタン	2.36	1.15	69 酢酸n-ブチル	0.418	0.29
8 1-ブテン	31.4	9.73	70 1,2-ジ酢酸メチル	0.253	0.21
9 t-2-ブテン	64	15.16	71 1,1-ジ酢酸メチル	0.26	0.069
10 c-2-ブテン	56.4	14.24	72 1,1,1-トリ酢酸メチル	0.0124	0.0049
11 イソペンタン	3.6	1.45	73 1,1,2-トリ酢酸メチル	0.2	0.086
12 1-ペンテン	31.4	7.21	74 1,2-ジ酢酸エチル	0.227	0.102
13 2-メチル-1,3-ブタジエン	100	10.61	75 塩化ビニルモノマー	6.9	2.83
14 n-ペンタン	3.8	1.31	76 1,1-ジ酢酸エチル	10.9	1.79
15 t-2-ペンテン	67	10.56	77 c-1,2-ジ酢酸エチル	2.32	1.7
16 c-2-ペンテン	65	10.38	78 トリ酢酸エチル	2.34	0.64
17 2,2-ジメチルブタン	2.23	1.17	79 テトラ酢酸エチル	0.171	0.031
18 シクロペンタン	4.97	2.39	80 c-1,3-ジ酢酸メチル	8.45	3.7
19 2,3-ジメチルブタン	5.78	0.97	81 t-1,3-ジ酢酸メチル	14.4	5.03
20 2-メチルペンタン	5.2	1.5	82 酢酸n-ペンチル	0.77	0.32
21 3-メチルペンタン	5.2	1.8	83 m-ジ酢酸n-ペンチル	0.555	0.178
22 2-メチル-1-ペンテン	63	5.26	84 p-ジ酢酸n-ペンチル	0.555	0.178
23 n-ヘキサン	5.2	1.24	85 o-ジ酢酸n-ペンチル	0.555	0.178
24 メチルシクロペンタン	8.81	2.19	86 HCFC22	0	0
25 ベンゼン	1.22	0.72	87 CFC12	0	0
26 シクロヘキサン	6.97	1.25	88 CFC11	0	0
27 2-メチルヘキサン	6.79	1.19	89 HFC134a	0	0
28 2,4-ジメチルペンタン	4.77	1.55	90 CFC114	0	0
29 2,3-ジメチルペンタン	4.87	1.34	91 HCFC142b	0	0
30 3-メチルヘキサン	7.16	1.61	92 HCFC123	0	0
31 2,2,4-トリメチルペンタン	3.34	1.26	93 HCFC141b	0	0
32 n-ヘプタン	6.76	1.07	94 CFC113	0	0
33 メチルシクロヘキサン	9.64	1.7	95 HCFC225ca	0	0
34 2,3,4-トリメチルペンタン	6.6	1.03	96 HCFC225cb	0	0
35 トルエン	5.63	4	97 n-ブチルアルデヒド	20	7.08
36 2-メチルヘプタン	8.18	1.07	98 n-ペンチルアルデヒド	25	5.97
37 3-メチルヘプタン	8.56	1.24	99 n-ヘキシルアルデヒド	33	5.08
38 n-オクタン	8.11	0.9	100 n-ヘプシルアルデヒド	28	5.08
39 エチルベンゼン	7	3.04	101 n-オクタール	30	4.35
40 m&p-キシレン	18.7	7.8	102 n-ノナールアルデヒド	12	-0.67
41 o-キシレン	13.6	7.64	103 アセトン	0.17	0.36
42 スチレン	58	1.73	104 酢酸エチル	1.22	1.48
43 n-ノナン	9.7	0.78	105 酢酸n-ブチル	13	3.88
44 イソプロピルベンゼン	6.3	2.52	106 アクリロニトリル	4.9	2.24
45 n-プロピルベンゼン	5.8	2.03	107 1,2-ジ酢酸メチル	0.45	0
46 α-ピネン	52.3	4.51	108 1,2,4-トリ酢酸メチル	0.28	0
47 β-ピネン	74.3	3.52	109 酸化エチル	0.076	0.039
48 1,3,5-トリメチルベンゼン	56.7	11.76	110 酢酸エチル	1.6	0.63
49 1,2,4-トリメチルベンゼン	32.5	8.87	111 n-ブチルアルコール	5.1	0.61
50 4-エチルトルエン	11.8	4.44	112 酢酸n-ペンチル	4.2	0.83
51 3-エチルトルエン	18.6	7.39	113 n-ヘキシルアルコール	8.5	2.88
52 2-エチルトルエン	11.9	5.59	114 酢酸n-ヘキシル	0.349	0.072
53 n-デカン	11	0.68	115 n-ヘプシルアルコール	2.94	0.73
54 1,2,3-トリメチルベンゼン	32.7	11.97	116 n-オクタールアルコール	5.8	2.5
55 m-ジエチルベンゼン	14.2	7.1	117 1,1,2,2-テトラ酢酸メチル	0.25	0
56 p-ジエチルベンゼン	14.2	4.43	118 3-メチル-1-ブテン	31.8	6.99
57 n-ウンデカン	12.3	0.61	119 2-メチル-2-ブテン	86.9	14.08
58 カンフェン	53	4.51	120 シクロペンテン	67	6.77
59 リモネン	164	4.55	121 4-メチル-1-ペンテン	35.5	5.68
60 p-シメン	15.1	4.44	122 t-2-ヘキセン	66	8.62
61 ホルムアルデヒド	9.37	9.46	123 c-2-ヘキセン	66	8.31
62 アセトアルデヒド	15	6.54			

*フロン類、ハロゲン化合物など一部データの無い物質は0とみなした。

1) $\times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2) gmO3/gmVOC

9.2 (補足) BVOC の H24 年度調査と H25 年度調査の相違点および検討課題

今年度実施した BVOC 大気濃度調査は、調査地点は前年度調査と同一であるが、調査手法にいくつか相違点がある(表 12)。このうち、特に測定結果に影響を与えている可能性がある項目として、キャニスターサンプリング時のオゾンスクラバーの有無が挙げられる。H24 年度調査では BVOC のみが調査対象であったため、類似調査事例 (太田良ら、2004) を参考にオゾンスクラバーを装着した。一方、H25 年度調査では他の VOC についても同時測定するため、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境省、平成 23 年 3 月改訂)に準拠し、オゾンスクラバーを装着しなかった。H25 年度調査では一部 BVOC については、キャニスターと固体捕集材の 2 通りの方法で捕集したサンプルの濃度を比較した結果が報告されている。2 つの分析方法による結果を比較すると、物質によっては大きな差があることがわかった。同様の現象は他の調査事例でも報告されている(石井ら、2009)。なお、本資料においては、2 通りの捕集方法による検出下限値以上の測定値がある成分については、大きい方の値を採用し、データの解析を行った。

表 8 H24 年度調査と H25 年度調査の相違点

	H24 年度調査	H25 年度調査
調査回数	2 回(秋季および冬季)	1 回(夏季)
調査期間	10 日間	7 日間
調査項目	BVOC 6 成分のみ	BVOC 6 成分 + その他 VOC 57 成分
捕集方法	キャニスター	キャニスターおよび固体捕集剤
オゾンスクラバー	あり	キャニスターなし、固体捕集剤 あり
捕集時間	昼夜別 5 日間 24 時間捕集 5 日間 (15 検体)	昼夜別 7 日間(14 検体)

BVOC については、他の VOC と比べて反応性が高く、異性体が多数存在することや比較的沸点が高い特徴もあり、定量分析が難しい面がある。また、H24 年度～H25 年度調査で対象とした成分以外のモノテルペン類やセスキテルペン類の方が、大気中濃度や反応性が高い、あるいは樹種によっては基礎放出量が多いという報告もある(例えば Mochizuki *et al.*, 2011, Geron *et al.*, 2000, Hakola *et al.*, 2000)。このため、今後 BVOC のモニタリング調査にあたっては、分析手法の確立や大気環境改善のために適切な対象物質の選定に取り組む必要がある。

(参考文献)

- Atkinson, R., Hasegawa, D., Aschmann, A.M., Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K, *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 871-887 (1990)
- Atkinson, R. and Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Review*, 103,4605-4638 (2003)
- Atkinson, R. and Arey, J., Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 37, S197-S219 (2003b)
- Bao, H., Shrestha, L.K., Kondo, A., Kaga, A., Inoue Y., Modeling the influence of biogenic volatile organic compound emissions on ozone concentration during summer season in the Kinki region of Japan, *Atmospheric Environment*, 44, 421-431 (2010)
- Carter, W.P.L., Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and updated ozone reactivity scales, Report to the California Air Resources Board Contracts No. 03-318, 06-408, 07-730 (2010)
- Cox, R.A., Derwent, R.G., Eggleton, W.E., Photochemical Oxidation of halocarbons in the troposphere, *Atmospheric Environment*, 10, 305-308 (1976)
- Geron, C., Rasmussen, R., Arnts, R.R., Guenther, A., A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States, *Atmospheric Environment*, 34, 1761-1781 (2000)
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., Wang, X., The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geoscientific Model Development*, 5, 1471-1492 (2012)
- Hakola, H., Laurila, T., Rinne J., Puhto, K., The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site, *Atmospheric Environment*, 34, 4971-4982 (2000)
- 石井真理奈, 上野広行, 石井康一郎, 環境中の植物起源 VOC 濃度測定、東京都環境科学研究所年報 2009, 118-122 (2009)
- Matsunaga, S., Niwa, S., Mochizuki, T., Tani, A., Kusumoto, D., Utsumi, Y., Enoki, T., Hiura, T., Seasonal variation in basal emission rates and composition of mono- and sesquiterpenes emitted from dominant conifers in Japan, *Atmospheric Environment*, 69, 124-130 (2013)
- Mochizuki, T., Endo, Y., Matsunaga, S., Chang, J., Huang, C., Tani, A., Factors affecting monoterpene emission from *Chamaecyparis obtuse*, *Geochemical Journal*, 45, e15-e22 (2011)
- 太田良和弘, 遠藤満, キャニスター法によるテルペン類を含む大気中揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法の検討, 静岡県環境生科学研究所報告, 47, 91-95 (2004)
- Stephanle, B.C. and Atkinson, R., Kinetics of the Gas-Phase of OH and NO₃ Radicals with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene, *Environmental Science and Technology*, 24, 1497-1502 (1990)
- Strekowski, R., Rayez, M.T., Rayez, J.C., Zetzsch, C., Rate and pathways for the reaction of OH with

平成 25 年度 光化学オキシダント調査検討会（第 4 回）資料

the biogenic p-cymene, an alkylated aromatic, Geophysical Research Abstracts, 11 (2009)

- ・田島洋介, 加藤俊吾, Suthawaree, J, 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)
- ・Yoshino, A., Nakashima, Y., Mitazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Natunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., Ueno, H., Sasaki, H., Hoshi, J., Yokota, H., Ishii, K., Kajii, Y., Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive traces species in urban central Tokyo, Atmospheric Environment, 49, 51-59 (2012)