

## VOC 成分毎のオゾン生成能を考慮した VOC 排出量と大気環境中の VOC 濃度

### 1 概要

VOC は成分によってオゾン生成に与える影響が異なることから、固定蒸発からの VOC 排出についてオゾン生成能を考慮した VOC 成分毎の排出インベントリを整理するとともに、各種発生源を含めた VOC 排出のオゾン生成能について、既存文献に係る調査を実施した。

また、環境省が平成 29 年度(2017 年度)から全国5地点で実施している VOC 成分別自動測定データについて分析を行い、大気中 VOC 成分濃度変化の特性について整理した。

### 2 VOC 成分毎のオゾン生成能の知見整理

VOC 成分毎のオゾン生成の指標として用いられる MIR(Maximum Increment Reactivity)<sup>1</sup> については、2005 年に開催された第4回揮発性有機化合物測定方法専門委員会において、日本国内の大気環境条件下で、米国 EPA と同様の方法で MIR の算定を行った結果、日本における MIR が米国における MIR と類似したものとなることが確認されている<sup>2</sup>。

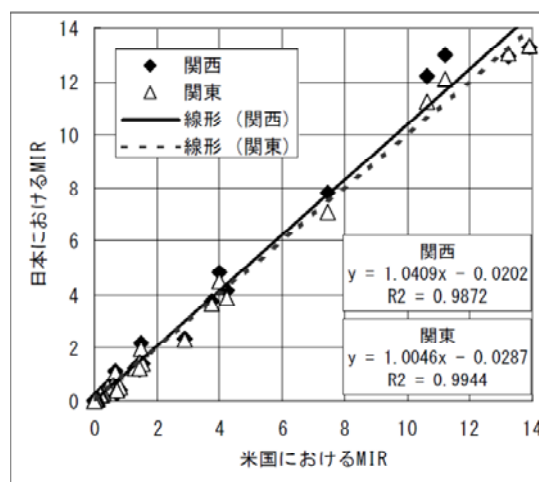


図 2-1 日本と米国の MIR の比較  
(VOC 測定方法専門委員会資料より)

このため、本調査で用いる MIR は、米国においてシミュレーションモデル SAPRC-07 を用いて算出された値を使用することとした。なお、一部の成分(芳香族の成分)については SAPRC-11 において値が更新されているため、当該成分の MIR については SAPRC-11 によって算出された値を使用することとした。

本調査で使用する主要な VOC 成分の MIR を、表 2-1 に示す。

<sup>1</sup> 単位重量の VOC 成分が生成しうる最大のオゾン量(最大増加反応性)

<sup>2</sup> 中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会(第4回)資料 3-2「VOC のオゾン生成能調査」、<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y075-04/mat03-2.pdf>

表 2-1 主要な VOC 成分の MIR

成分名	MIR	成分名	MIR
trans-2-ブテン	15.16	スチレン	1.73
cis-2-ブテン	14.24	メチルシクロヘキサン	1.70
2-メチル-2-ブテン	14.08	イソプロピルアルコール	1.56
プロペン (プロピレン)	11.66	n-プロピルアルコール	1.56
1,2,3-トリメチルベンゼン	11.41	エチルアルコール	1.53
1,3,5-トリメチルベンゼン	10.87	2-メチルペンタン	1.50
1-ブテン	9.73	メチルエチルケトン	1.48
ホルムアルデヒド	9.46	イソペンタン	1.45
1,2,4-トリメチルベンゼン	9.35	n-ペンタン	1.31
エテン (エチレン)	9.00	シクロヘキサン	1.25
キシレン <sup>3</sup>	8.77	n-ヘキサン	1.24
1-メチル-3-エチルベンゼン	8.41	イソブタン	1.23
アセトアルデヒド	6.54	n-ブタン	1.15
2-メチル-1-ブテン	6.40	酢酸ブチル	1.09
イソブテン	6.29	n-ノナン	0.78
1-メチル-4-エチルベンゼン (p-エチルトルエン)	5.60	酢酸 n-プロピル	0.78
トルエン	5.30	n-デカン	0.68
エチルベンゼン	4.12	メチルアルコール	0.67
メチルイソブチルケトン	3.88	トリクロロエチレン	0.64
ブタノール	2.88	n-ウンデカン	0.61
イソブチルアルコール	2.51	アセトン	0.36
ETBE(エチルターシャリーブチルエーテル)	2.01	ジクロロメタン	0.04

### 3 オゾン生成能を考慮した VOC 成分毎インベントリ(固定蒸発)

VOC 成分別の排出量に VOC 成分毎の MIR を乗じることによって、VOC 成分毎のオゾン生成インベントリを作成し、経年変化を確認した。

#### 3.1 VOC 排出量

固定蒸発発生源の VOC 成分毎の排出量の推移を図 3-1 に示す。

国内の固定蒸発発生源からの排出量は 2000 年度の 141 万トンから 2016 年度には 67 万トンと 52%減少した。

<sup>3</sup> m-キシレン(MIR:10.37)、o-キシレン(同 8.73)、p-キシレン(同 7.21)の平均値を示した。

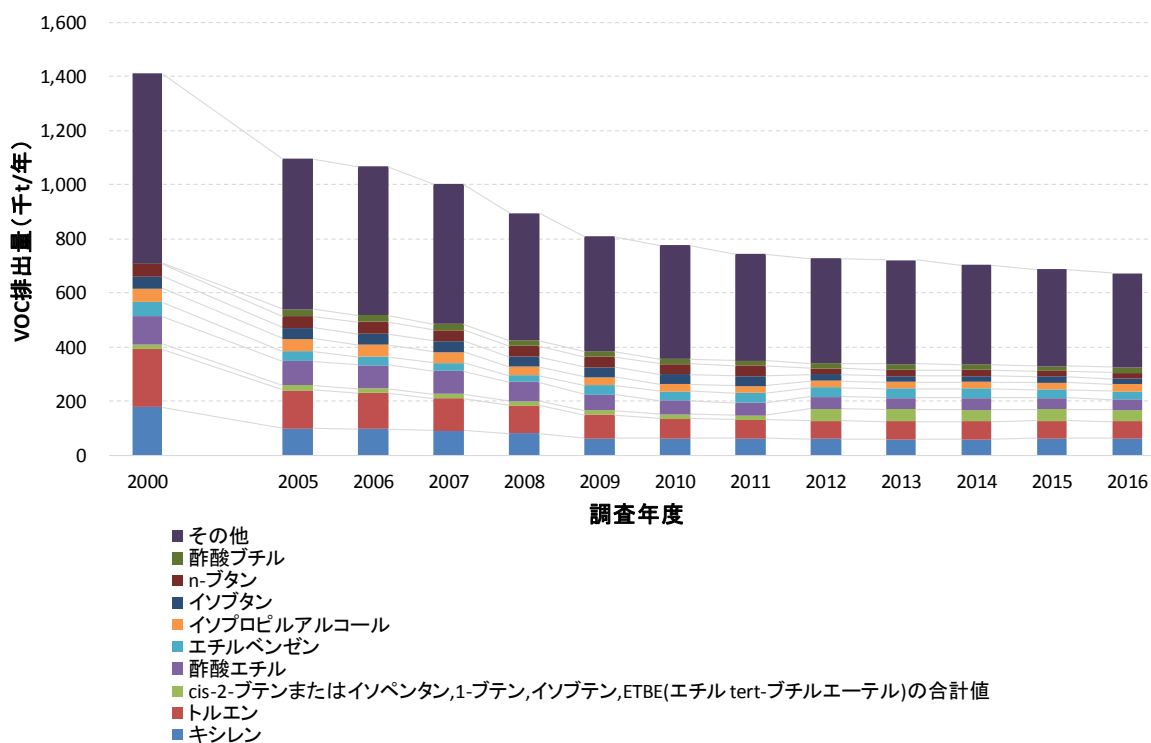


図 3-1 成分別の VOC 排出量の推移(固定蒸発発生源: 日本全国)

VOC 排出量の出典：「揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ」（環境省，2018）

注：「cis-2-ブテンまたはイソペンタン，1-ブテン，イソブテン，ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の合計値」については、2012年度に燃料（蒸発ガス）組成の情報源が変更になったため、2011年度まではcis-2-ブテン、2012年度以降はイソペンタン、1-ブテン、イソブテン、ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の4成分の合計値を記載している。

注：2016年度のVOC排出量が上位9位の成分については成分別に、それ以外の成分は「その他」として示した。

### 3.2 VOC 排出量から算出したオゾン生成能

固定蒸発発生源のVOC 排出インベントリとMIRを用いて下記に示す算出式によりVOC成分毎のオゾン生成能を求めた。オゾン生成能上位9位に属する成分を個別に示した固定蒸発発生源のVOC 排出量(MIR考慮前)及びオゾン生成能の推移を図 3-1に示す。なお、VOC排出インベントリの対象成分のうち、9割程度(重量割合)のMIRを特定し、オゾン生成能を推計した。また、VOC排出量又はオゾン生成能上位9位に属する成分について、VOC排出量とMIRを示したグラフを図 3-2に示す。

#### 【VOC排出量ベースのオゾン生成能の算出式】

$$\text{オゾン生成能(t/年)} = \sum \text{MIR[成分別]} \times \text{VOC 排出量[成分別](t/年)}$$

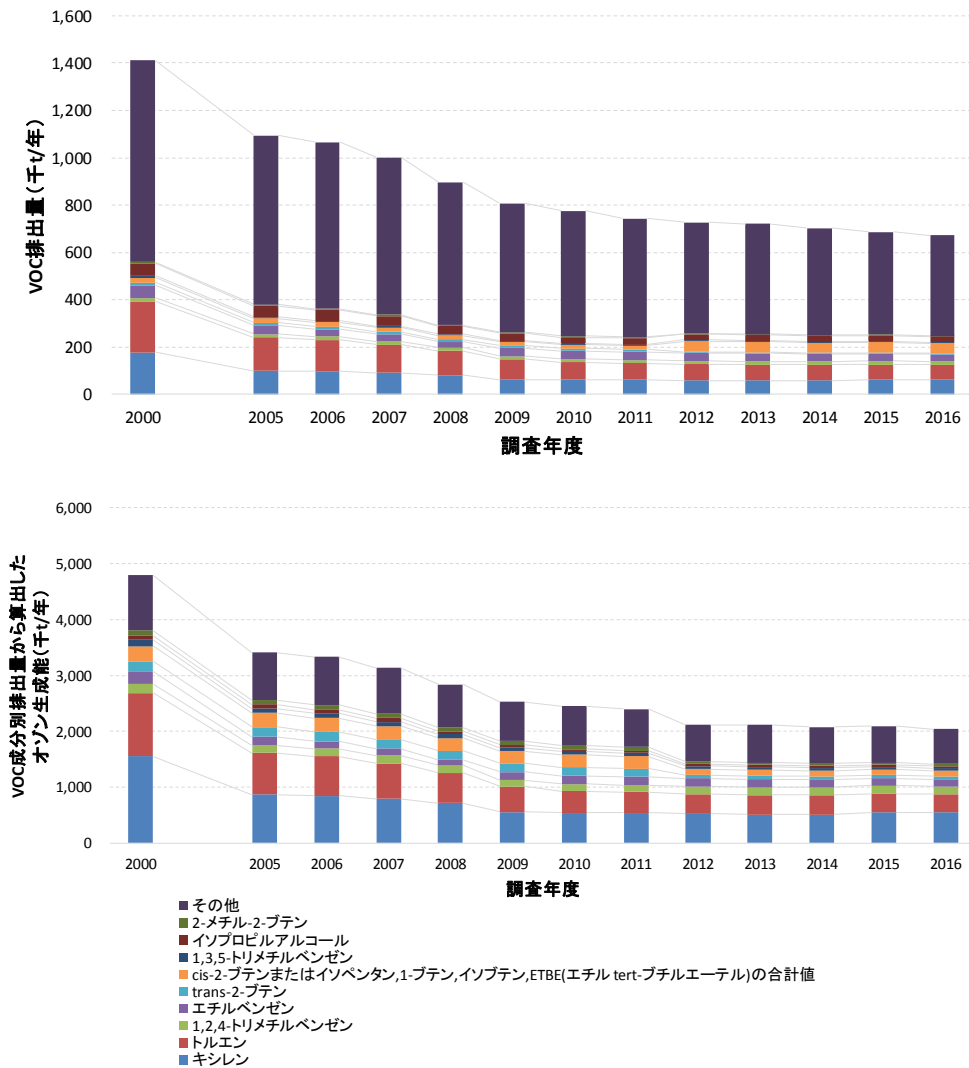


図 3-2 成分別の VOC 排出量(上図)及びオゾン生成能(下図)の推移  
(固定蒸発発生源:日本全国)

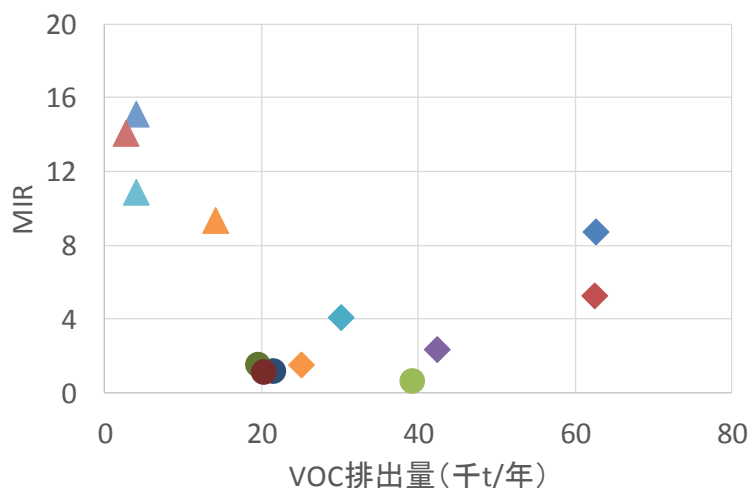
VOC 排出量の出典:「揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ」(環境省, 2018)

注:「cis-2-ブテンまたはイソペンタン, 1-ブテン, イソブテン, ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の合計値」については、2012年度に燃料(蒸発ガス)組成の情報源が変更になったため、2011年度まではcis-2-ブテン、2012年度以降はイソペンタン、1-ブテン、イソブテン、ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の4成分の合計値を記載している。

注:2016年度のオゾン生成能が上位9位の成分については成分別に、それ以外の成分は「その他」として示した。

注:成分別MIRは以下に示す考えに基づいて取り扱うこととした。

- VOC 排出インベントリで推計対象となっている項目と一致する項目がMIR データにある場合はこれを使用する。
- VOC 排出インベントリで多成分の化学種を指す項目(例:C10 芳香族)については、MIR データでも対応する項目が存在する場合(例:Unspeciated C10 Aromatics)、このデータを使用する。一方、VOC 排出インベントリで多成分の化学種を指す項目でMIR データに対応する項目が存在しない場合はMIR データなしとして集計した。ただし、多成分の化学種を指す表記であるが単一成分を特定できる場合(例:C2 パラフィン)、その化学種のMIR データを使用する。
- VOC排出インベントリでは、ヘキサンについては、n-ヘキサンとヘキサンの双方が存在する。そのため、n-ヘキサンは「n-hexane」のMIRを使用、ヘキサンは「Unspeciated C6 Alkanes」のMIRを使用し、他のアルカンも同様に扱うこととする。



- ◆キシレン(1)
- ◆トルエン(2)
- ◆cis-2-ブテンまたはイソペンタン,1-ブテン,イソブテン,ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の合計値(5)
- 酢酸エチル(16)
- ◆エチルベンゼン(4)
- ◆イソプロピルアルコール(8)
- n-ブタン(15)
- 酢酸ブチル(19)
- エチルアルコール(11)
- ▲1,2,4-トリメチルベンゼン(3)
- ▲trans-2-ブテン(6)
- ▲1,3,5-トリメチルベンゼン(7)
- ▲2-メチル-2-ブテン(9)

注: VOC 排出量又はオゾン生成能の各上位 9 成分を示した。  
 ◇: VOC 排出量及びオゾン生成能の両方で上位 9 成分  
 ○: VOC 排出量のみ上位 9 成分に属する成分  
 △: オゾン生成能のみ上位 9 成分に属する成分  
 凡例中の括弧内の数字は、全成分中のオゾン生成能の大きさの順位を示す。

図 3-3 VOC 排出量又はオゾン生成能上位 9 成分の VOC 排出量と MIR

これらの結果から、以下のことが示された。

- オゾン生成能上位9成分の排出量(MIR考慮前)は2016年度で全VOC排出量に対して約4割(37%)を占めるが、オゾン生成能は約7割(69%)を占める。
- トルエン及びキシレンは排出量が多く、MIRも比較的大きいため、排出量だけでなく、オゾン生成能でも上位となる。
- trans-2-ブテンや1-3-5-トリメチルベンゼンは、排出量は少ないが、MIRが大きいためオゾン生成能が大きい。
- 酢酸エチルやn-ブタン、酢酸ブチルは、VOC排出量が多い一方、MIRが小さいためオゾン生成能は大きくない。
- 2016年度のオゾン生成能は2000年度と比較して削減率が57%であり、純粋なVOC排出量の削減率(52%)と比較すると削減率が若干大きい。
- 2011年度から2012年度にかけて、オゾン生成能の減少が顕著であるが、この減少の主な要因としては、「cis-2-ブテンまたはイソペンタン, 1-ブテン, イソブテン, ETBE(エチル tert-ブチルエーテル)の排出量の合計値」について、2012年度から燃料(蒸発ガス)組成の情報源が変更となったことから成分が変更となり、付随する成分毎のMIRが変化したことに加え、trans-2-ブテンの排出量が減少したことが挙げられる。
- 2012年度以降、オゾン生成能の推移はほぼ横ばいの状態が続いている。

#### 4 各発生源のオゾン生成能

移動発生源や植物起源も含めた各発生源のオゾン生成能(主要都県別)については、萩野ほか(2015)<sup>4</sup>が2010年8月のVOC排出量を用いて推計を行っており、結果は図4-1(b)に示すとおり。全体として、固定蒸発起源及び植物起源の寄与が大きいのが、地域によってそれらの寄与割合は異なり、特に、東京、神奈川、愛知、大阪では固定蒸発起源をはじめとする人為起源の寄与が大半であった。また、自動車からの燃料蒸発ガスによるオゾン生成への寄与(図4-1(a)の○)は4~21%で、都市部で高い傾向が見られた。

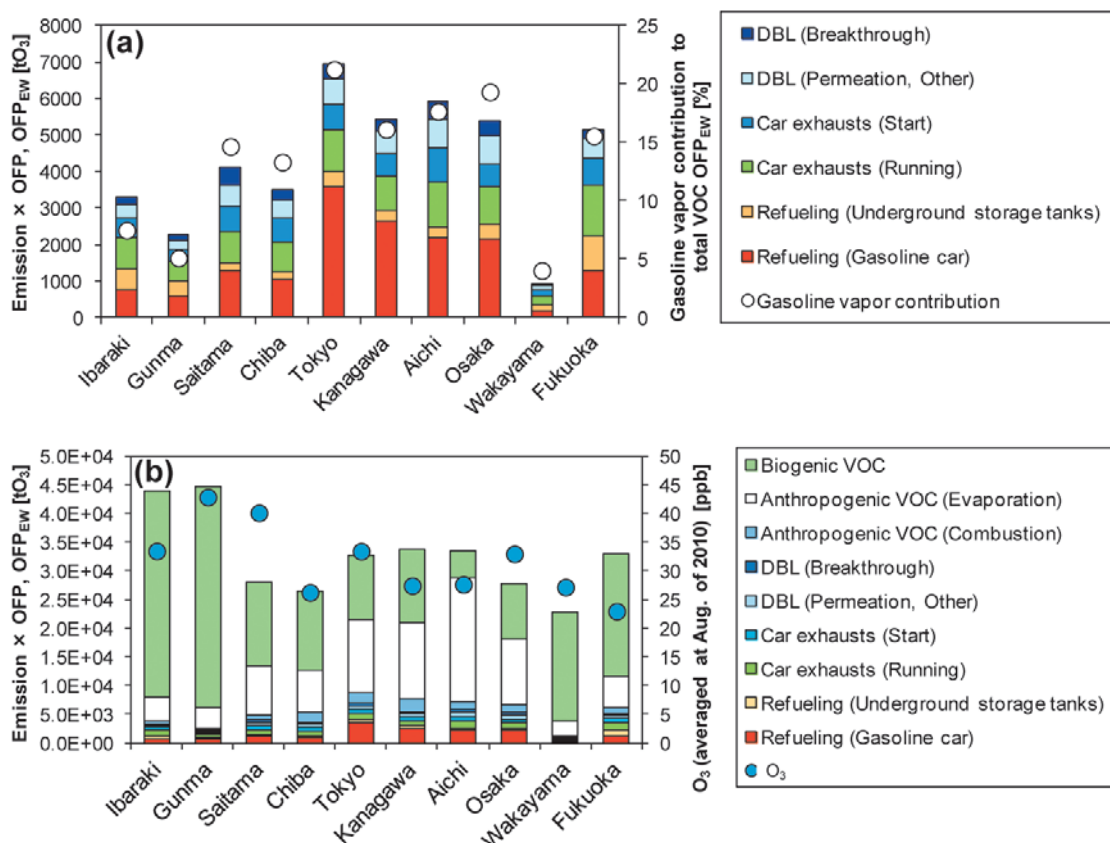


図 4-1 排出量から推計した主要都県別のオゾン生成能

- (a) 自動車排気及びガソリン蒸発のオゾン生成能と VOC 全体のオゾン生成能に対するガソリン蒸発の寄与率
- (b) 発生源毎のオゾン生成能の積上げグラフと 2010 年 8 月の月平均 O<sub>3</sub> 濃度

<sup>4</sup> 萩野浩之, 森川多津子, 秋山賢一, 佐々木左宇介: 低オレフィンガソリン燃料を用いた給油時と終日車両保管時に排出される揮発性有機化合物とオゾン生成能を考慮した大気質評価. 大気環境学会誌, 2015. vol.60, p.266-277.

## 5 大気環境中の VOC 濃度

環境省が平成 29 年度(2017 年度)から全国5地点で実施している VOC 成分別自動測定データについて分析を行い、大気中 VOC 成分濃度変化の特性について整理した。

### 5.1 VOC 成分別自動測定の概要

測定の概要を表 5-1 に、測定地点の位置を図 5-1 に示す。

測定成分の VOC53 成分のうち、p-キシレンと m-キシレン及び 4-エチルトルエンと 3-エチルトルエンは含量として定量された。

測定結果の解析にあたり、検出下限値未満の測定結果については、検出下限値の 1/2 の値として取り扱った。また、β-ピネンは全地点においてほとんどの期間で疑問値<sup>5</sup>であったため、β-ピネンの測定結果を除いて解析を行った。

表 5-1 測定データ概要

測定地点	5 地点(国設筥岳局、埼玉県環境科学国際センター、群馬県衛生環境研究所、東京都環境科学研究所、長崎県上対馬総合センター)
対象年	平成 29 年度(2017 年度) ※測定開始は 5 月中旬又は 6 月上旬から
成分	VOC 53 成分 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
時間解像度	一日 2 回測定(2 時及び 14 時)
測定方法	「環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル」(環境省 平成 20 年 3 月)に準拠

<sup>5</sup> β-ピネンについて、感度変動が大きい等の異常が見られたが、他の成分には異常が確認されなかったため、分析装置の異常ではないと判断され、欠測ではなく疑問値とされた。



図 5-1 測定地点



## 5.2 VOC 成分濃度(月平均)

各測定地点の個別成分の月平均濃度のグラフを図 5-2 に、個別成分の月平均の濃度割合のグラフを図 5-3 に示す<sup>6</sup>。

暖候期と寒候期の濃度を比較すると、国設箕岳局と長崎県上対馬総合センターでは同程度、群馬県衛生環境研究所では暖候期に高い傾向、埼玉県環境科学国際センター及び東京都環境科学研究所では寒候期に高い傾向が見られた。

昼夜(2時と14時)の濃度を比較すると、埼玉県環境科学国際センターでは、昼に比べて夜に濃度が高い傾向が明瞭であった。東京都環境科学研究所でも、6月を除いて、夜の方が濃度が高かった。群馬県衛生環境研究所でも、暖候期は夜の方が濃度が高い。国設箕岳局では7月及び8月は昼の方が濃度が高い。長崎県上対馬総合センターでは昼の方が夜に比べて濃度が高い傾向がある。

個別成分を見ると、関東の3地点ではトルエンの濃度割合が最も大きい。トルエンは埼玉県環境科学国際センターにおいて特に割合が大きく、平均で3割程度である。トルエンの比率が大きい傾向は竹内ほか(2012)<sup>7</sup>などの先行研究と同様である。国設箕岳局及び長崎県上対馬総合センターでもトルエンの濃度割合は比較的大きいが、n-ブテンなどの他の主要成分と同程度である。両地点では夏季日中に2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)の濃度傾向が見られた。

---

<sup>6</sup> 各グラフの「暖候期平均」は5月～9月の月別時刻別平均値の平均、「寒候期平均」は10月～3月の月別時刻別平均値の平均、「平均」は5月～3月の月別時刻別平均値の平均を表す。

<sup>7</sup> 竹内庸夫, 松本利恵, 唐牛聖文: 埼玉県における揮発性有機化合物の地域的・時間的濃度変動の特徴と光化学オキシダントとの関係. 大気環境学会誌. 2012, vol.47, p.127-134.

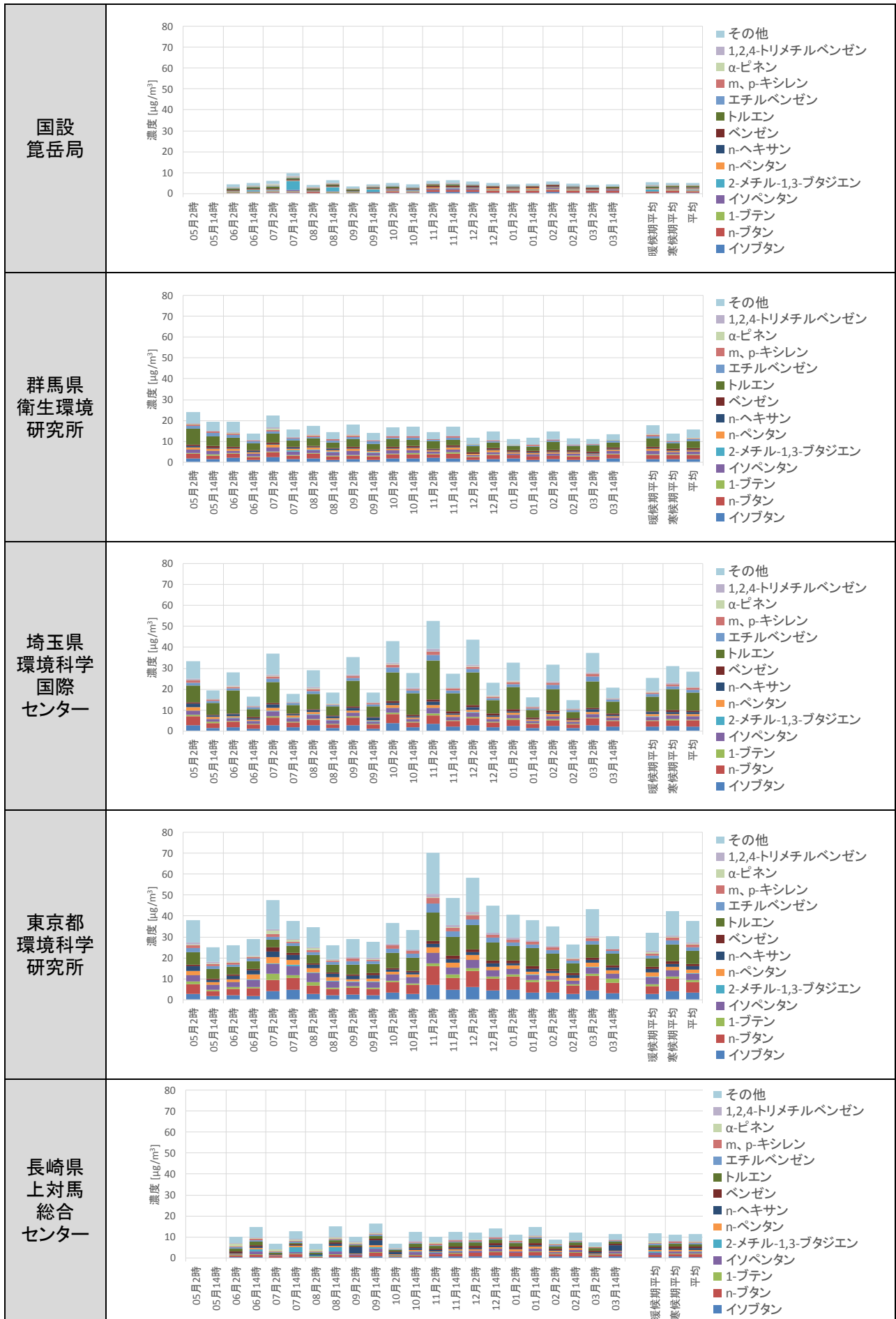


図 5-2 個別成分の月平均濃度

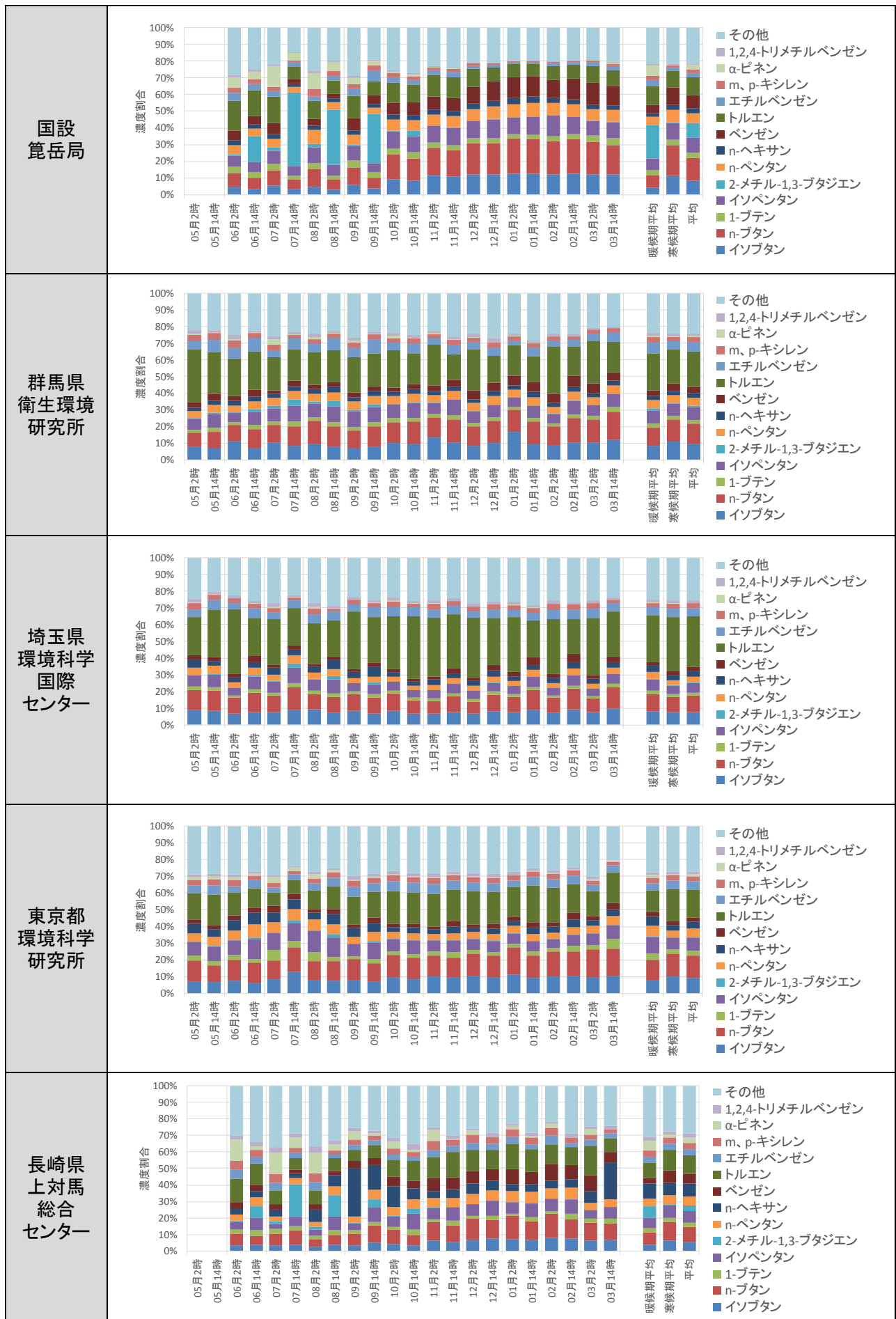


図 5-3 個別成分の月平均濃度の濃度割合

### 5.3 オゾン生成能

個別成分のMIRから求めた個別成分の月平均のオゾン生成能のグラフを図 5-4 に、個別成分の月平均のオゾン生成能濃度割合のグラフを図 5-5 に示す。

個別成分を見ると、月平均濃度で割合の大きかったトルエン(MIR:5.30)は、オゾン生成能でも寄与が大きく、埼玉県環境科学国際センターでは平均で 45%を占めた。

国設箕岳局及び長崎県上対馬総合センターでは、暖候期の昼に 2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン、MIR:10.61)の寄与が大きかった。

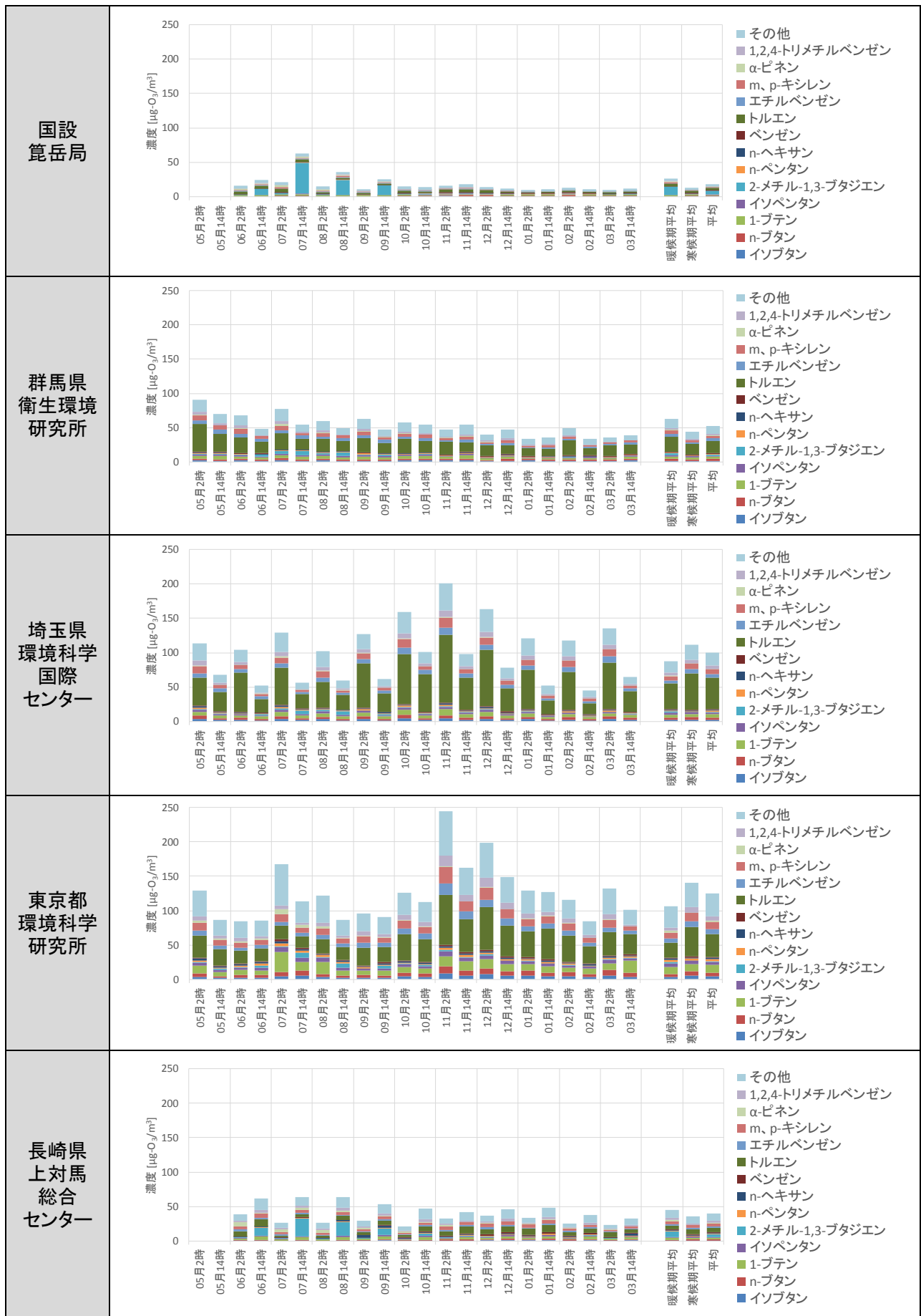


図 5-4 個別成分の月平均のオゾン生成能

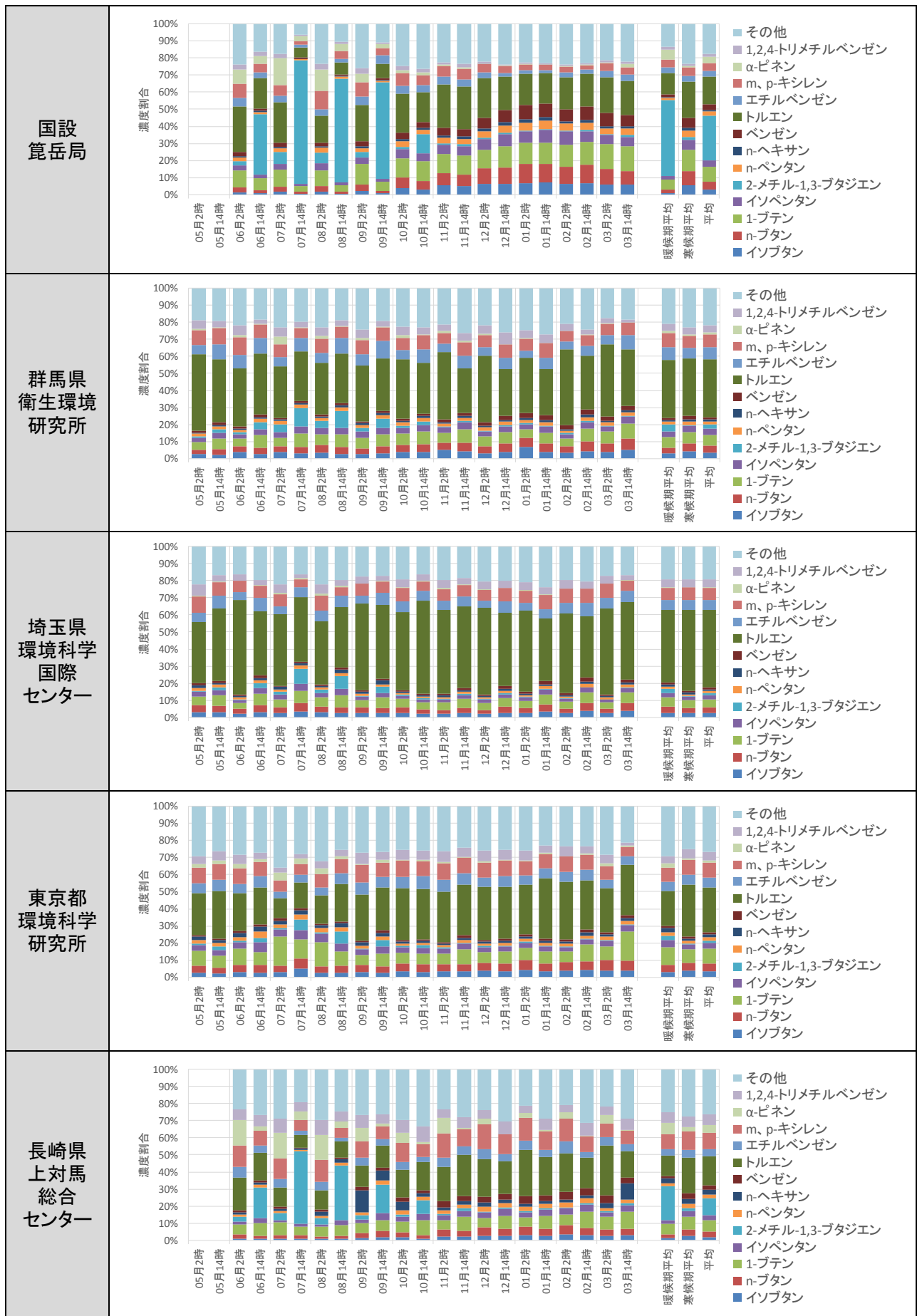


図 5-5 個別成分の月平均のオゾン生成能濃度割合