

## VOC のオゾン生成能調査

### 1. 調査内容

日本国内の大気環境条件下でのシミュレーションを行い、個別 VOC 毎のオゾン生成能を計算した。具体的には、米国 EPA で MIR(Maximum Incremental Reactivity)の計算に使われているシミュレーションモデル SAPRC-99 を用いて、米国と同一の方法で MIR の算出を行った。

### 2. シミュレーションモデルの概要

SAPRC-99 は光化学反応モデルを含むボックスモデルであり、チャンバー実験を数値的に行うものである。VOC・NO<sub>x</sub>の初期濃度・排出量、気象条件等を設定し、基本となるケースに対して対象となる物質の排出量をわずかに増加させた際に、生成されるオゾンの変化量を計算し、両者の割合をもってオゾン生成能とするものである。

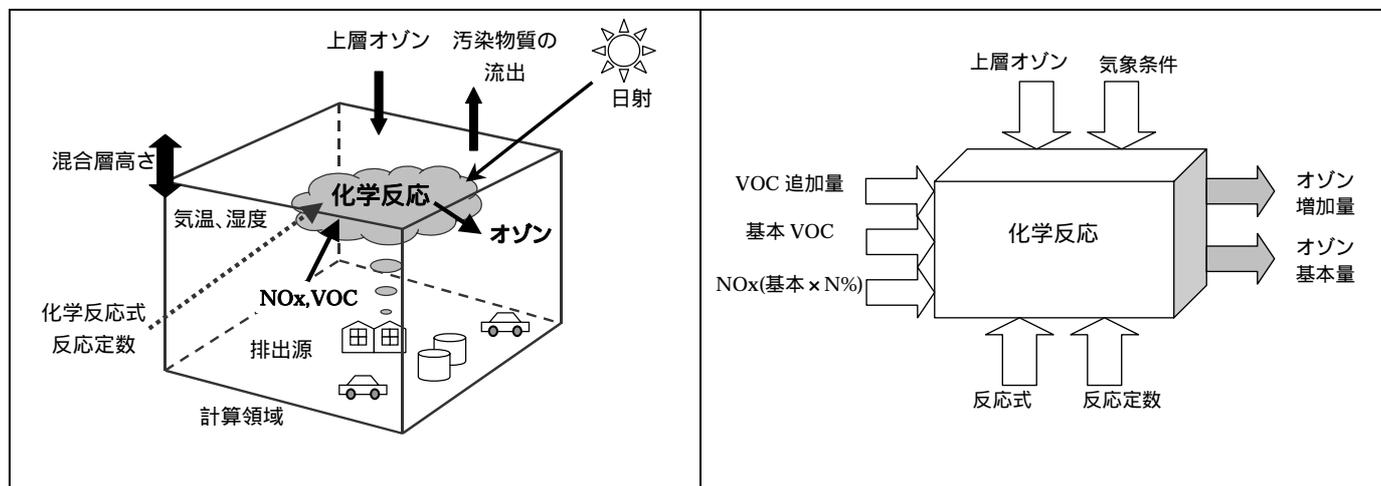


図 - 1 SAPRC-99 の計算イメージ

MIR の評価手順は以下のように NO<sub>x</sub> 濃度について感度解析を行い、基本ケースに追加した VOC に対するオゾンの最大増加割合を見るものとなっている。

- (1) 基本ケースに対して VOC/NO<sub>x</sub> 比が 4~40 となるよう、NO<sub>x</sub> 初期濃度および排出量を変化させ、それぞれのケースでボックス内の最大オゾン存在量を計算する。
- (2) 調査対象となる個別 VOC を、全ての VOC の初期濃度および排出量に対し 5%追加した上で、基本ケースと同様に NO<sub>x</sub> 初期濃度および排出量を変化させ、それぞれのケースでボックス内の最大オゾン存在量を計算する。
- (3) (1)と(2)のオゾン存在量の差を VOC/NO<sub>x</sub> 比ごとに求め、このうちの最大量を(2)の VOC 追加量で除した値が MIR となる。

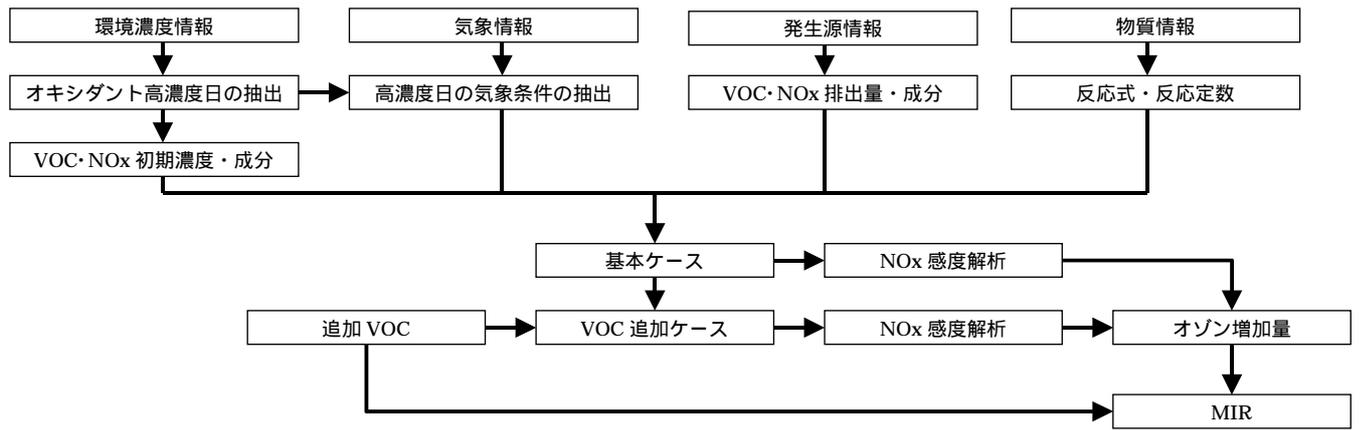


図 - 2 MIR の評価手順

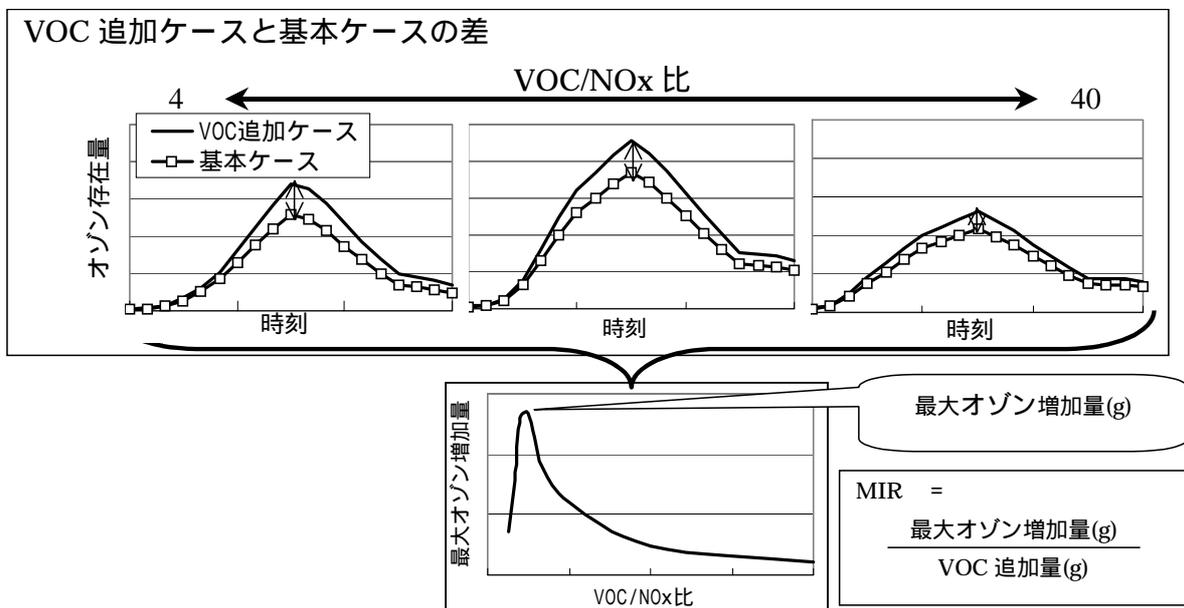


図 - 3 MIR の算出方法 (概念図)

### 3. 計算の概要

日本国内におけるオゾン高濃度日を表すような環境条件・気象条件を定め、計算結果がオゾン高濃度をもたらすことを確認した上で基本ケースとし、個別 VOC について計算を行い、MIR を求めた。

表 - 1 計算概要

モデル	SAPRC-99(カリフォルニア大学 Carter による米国での MIR 評価モデル)
反応式・定数	基本的に Carter 提供の反応式・定数を使用 Carter の対象外物質(フロン等)は文献に基づき米国での方法に準じて設定
対象地域	関東(東西 70km × 南北 70km)ならびに関西(東西 30km × 南北 40km)
VOC	環境省過去調査より、初期濃度、排出量、成分構成を設定
NOx	環境省過去調査より、初期濃度、排出量、成分構成を設定
気象条件	2002 年 7-8 月の高オゾン日の気象条件より設定

- 平成 13 年度 炭化水素類排出抑制対策技術動向調査報告書(平成 14 年 3 月、財団法人日本システム開発研究所)
- 平成 13 年度 浮遊粒子状物質総合対策に係る炭化水素類発生源情報整備(平成 14 年 3 月、株式会社数理計画)
- 平成 15 年度 浮遊粒子状物質性分別環境濃度解析調査報告書(平成 16 年 3 月、財団法人日本気象協会)
- 大気環境時間値データファイル(独立行政法人国立環境研究所環境情報センター)



図 - 4 計算対象領域(地図中 〇は大気汚染常時監視測定局)

表 - 2 NOx・VOC の初期濃度・排出量

	初期濃度		排出量(g/km <sup>2</sup> /日)		
	Ox(ppm)	NMHC(ppmC)	NOx(ppm)	VOC	NOx
関東	0.0196	0.453	0.0742	182,024	99,076
関西	0.0144	0.336	0.0463	305,022	155,567

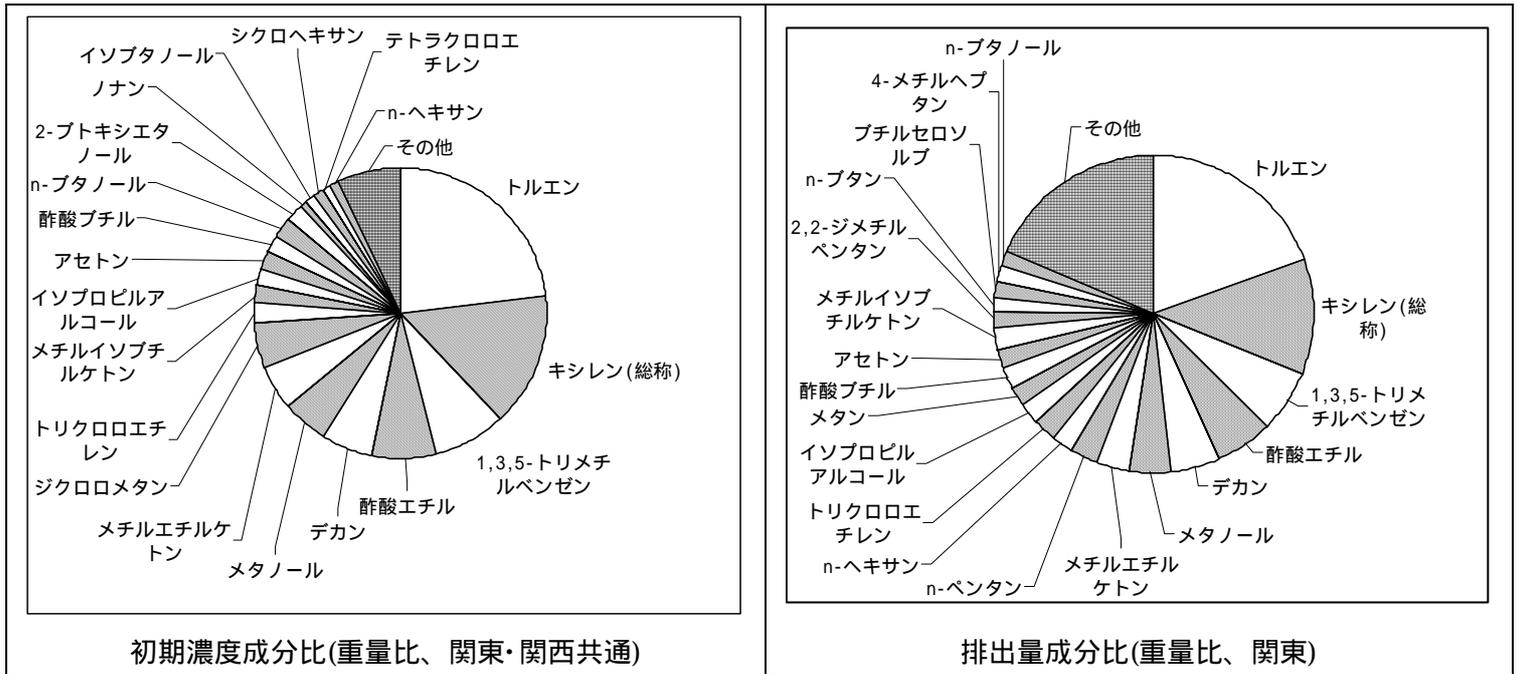


図 - 5 VOC 成分比

- 成分比は、初期濃度で 27 種、排出量で 62 種の VOC を設定した。図では排出量上位 20 位以内のみの物質名を表示した。
- 排出量成分比は、関東・関西で排出源強度により推定を行ったが、ほとんど違いが無かった。

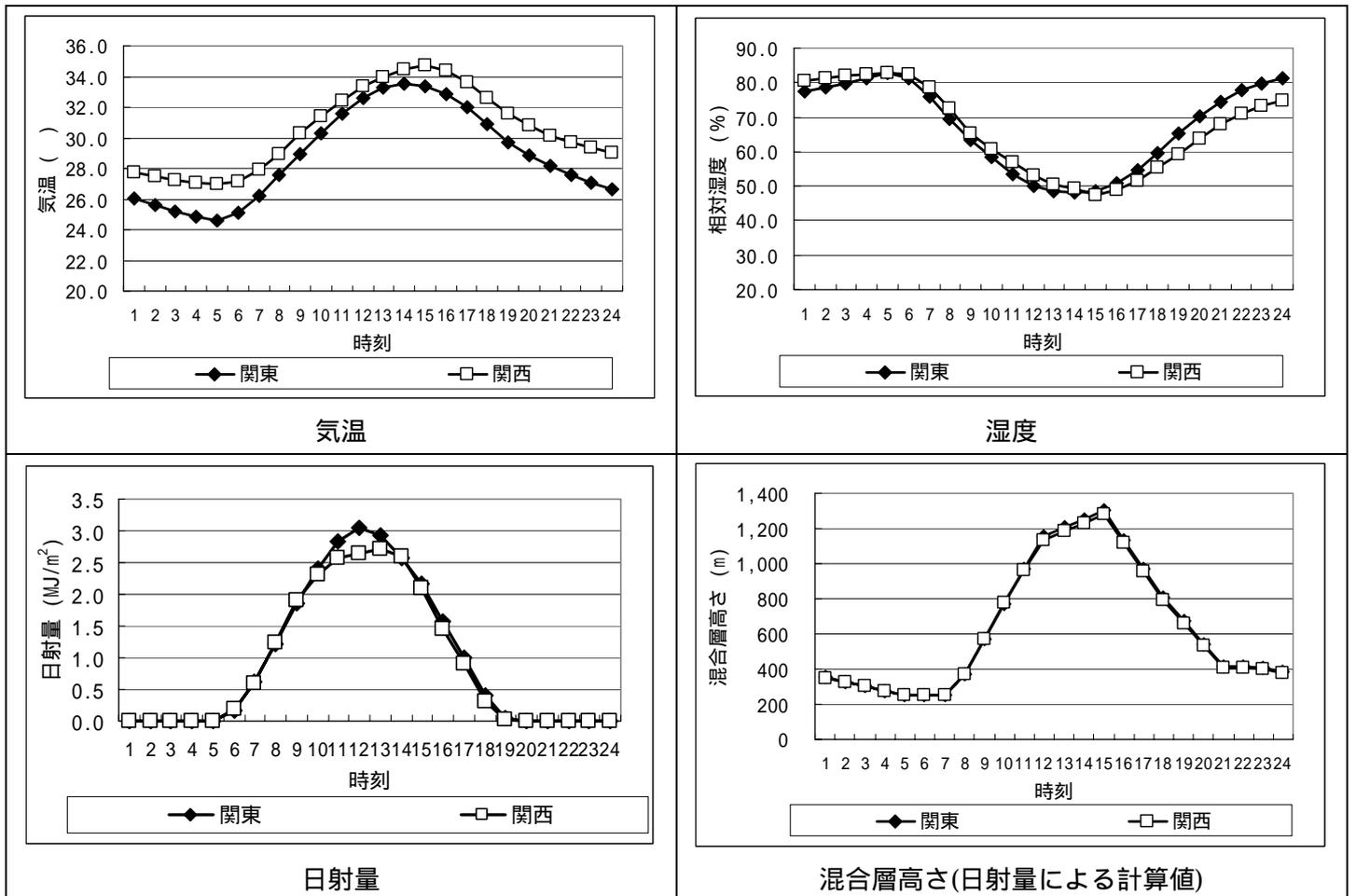


図 - 6 オゾン高濃度日の平均的な気象状況

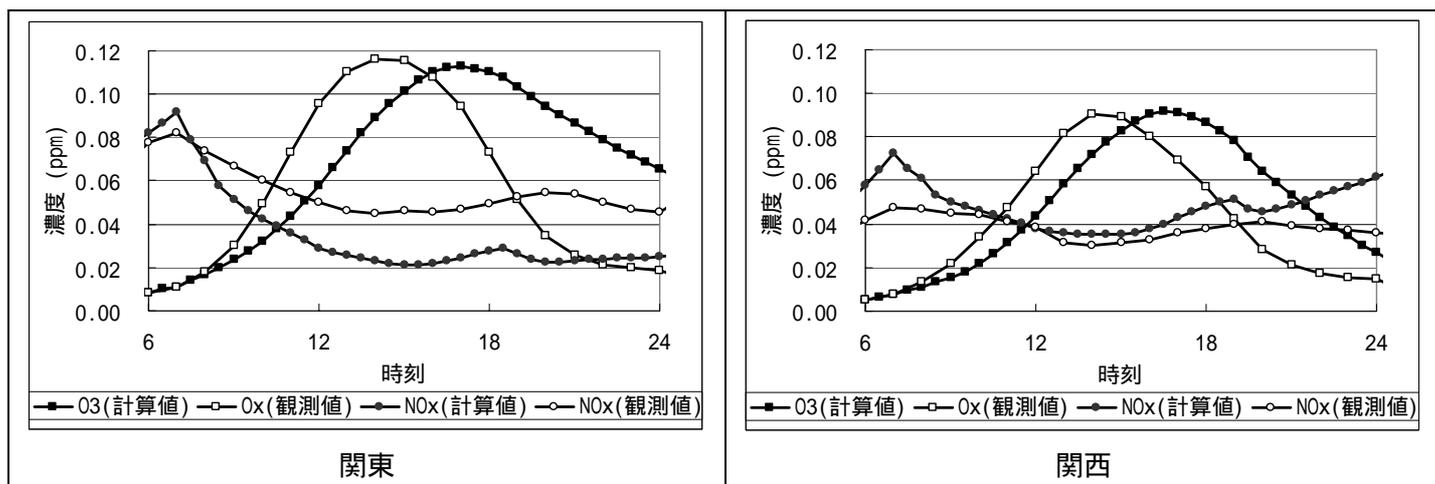


図 - 7 高オゾン日における観測値と基本ケース計算値の比較

#### 4 . 計算結果

日本国内において排出量の多い代表的な VOC と、文献調査等から光化学反応性が低いと考えられる VOC について計算を行った結果、表 - 3 のとおりとなった。

計算結果として得られた日本国内における MIR は、図 - 8 に示すように、米国での MIR と類似したものとなった。

表 - 3 VOC のオゾン生成能調査結果

物 質	日本(関東・関西平均)		(参考)米 国	
	MIR	メタン比	MIR	メタン比
trans-2-ブテン	13.28	907.6	13.90	1,000.00
cis-2-ブテン	13.00	888.5	13.22	951.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	12.54	857.3	11.22	807.2
m-キシレン	11.71	800.4	10.61	763.3
o-キシレン	7.45	509.5	7.48	538.1
トルエン	4.66	318.6	3.97	285.6
p-キシレン	4.04	275.9	4.24	305.0
エチルセロソルブ(エチルグリコール)	3.69	252.5	3.76	270.5
ブチルセロソルブ	2.34	160.2	2.88	207.2
メチルエチルケトン	2.10	143.5	1.48	106.5
シクロヘキサン	1.42	96.9	1.44	103.6
n-ペンタン	1.40	95.9	1.53	110.1
イソブタン	1.29	88.2	1.34	96.4
n-ブタン	1.25	85.5	1.32	95.0
n-ヘキサン	1.21	83.0	1.43	102.9
メタノール	1.10	75.3	0.69	49.6
酢酸エチル	0.60	41.0	0.64	46.0
トリクロロエチレン	0.59	40.2	0.60	43.2
アセトン	0.50	34.0	0.43	30.9
イソプロピルアルコール	0.47	32.2	0.71	51.1
デカン	0.46	31.4	0.81	58.3
ウンデカン	0.32	22.0	0.72	51.8
エタン	0.30	20.3	0.31	22.3
クロロエタン(塩化エチル)	0.25	17.1	0.25	18.0
酢酸 tert-ブチル	0.20	13.6	0.20	14.4
1,2-ジクロロエタン(二塩化エチレン)	0.106	7.3	0.098	7.1
ジクロロメタン	0.070	4.8	0.066	4.7
ギ酸メチル	0.067	4.6	0.064	4.6
1,1,2-トリクロロエタン	0.064	4.3	0.058	4.2
テトラクロロエチレン	0.046	3.2	0.040	2.9
エチレンオキシド(酸化エチレン)	0.045	3.1	0.044	3.2
クロロホルム	0.038	2.6	0.034	2.4
クロロメタン(塩化メチル)	0.036	2.5	0.034	2.4
メタン	0.0146	1.0	0.0139	1.0
HCFC-225ca	0.0058	0.4	-	-
HFC-43-10mee	0.0040	0.3	-	-
HCFC-22	0.0039	0.3	-	-
HCFC-142b	0.0035	0.2	-	-
HCFC-141b	0.0031	0.2	-	-
HCFC-225cb	0.0029	0.2	-	-
HCFC-124	0.0027	0.2	-	-

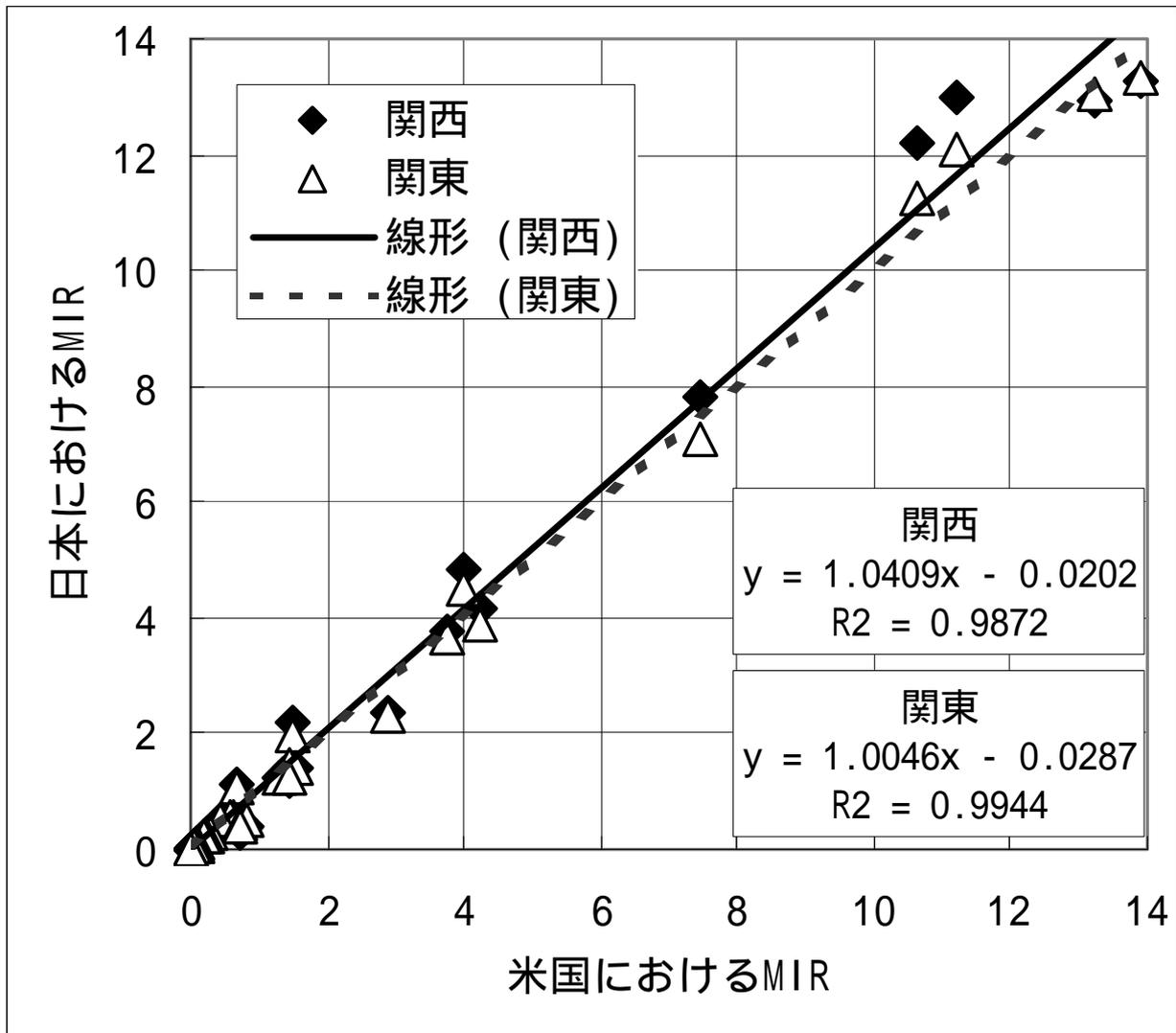


図 - 8 日本と米国のMIRの比較