

福岡市における光化学オキシダントに関する 揮発性有機化合物の実態調査

肥後隼人・宮地夏海・山崎誠

福岡市保健環境研究所環境科学課

Research on Volatile Organic Compounds related Photochemical Oxidants in Fukuoka City

Hayato HIGO, Natsumi MIYACHI, and Makoto YAMASAKI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市における光化学オキシダントに関する揮発性有機化合物の実態調査を行った。小呂は昼間最大 Ox 濃度と日周変動からバックグラウンド地点と見なせた。市街地の VOC 濃度は小呂と比較し 2~3 倍の濃度であり、交通量や幹線道路からの距離に影響を受けていると考えられた。VOC の組成としては小呂を含む全ての調査地点でアルカン類が約 50% を占めていたが、VOC 濃度から算出された Ox 生成能については、芳香族炭化水素類の寄与割合が高かった。また、アルデヒド類の Ox 生成能への寄与率は VOC 濃度に占める割合の約 2 倍であった。CMB 解析より、VOC の発生源としては自動車排ガスが最も大きな割合を占めていることが示唆された。市街地では Ox 生成能が約 100ppb と高いため、晴天・高温・弱風の条件下では Ox の地域生成が活発に起こることが予想された。

Key Words : 光化学オキシダント photochemical oxidants, 揮発性有機化合物 VOC,
CMB 解析 CMB analysis

1 はじめに

中国や朝鮮半島の国々を含む東アジア地域の近年の急速な経済発展・産業開発が膨大な大気汚染物質の大気中への排出を招き、日本全土に渡り大きな影響を及ぼしている。特に福岡市は、朝鮮海峡と対馬海峡を挟んですぐ北西には朝鮮半島が、黄海を挟んで中国大陸があり、大陸の影響を非常に受けやすい位置にある。

一方、光化学オキシダント（以下「Ox」という）は全国的に環境基準を超えており、さらに近年では Ox 濃度は漸増している状況にある。福岡市においても 2007 年、2009 年に Ox 注意報発令に至り、大陸からの影響が推定されている。現在、移流による Ox 濃度の増加が大きく注目されているが、関東や関西といった大都市圏では地

域で発生する Ox により高濃度になっている現状にある。そのため、福岡市においても地域で発生する Ox がどの程度影響しているか検討する必要がある。

Ox は大気中の窒素酸化物（以下「NOx」という）と揮発性有機化合物（以下「VOC」という）の光化学反応で生成することが知られている。VOC は物質毎に反応性が異なるため、VOC の組成を明らかにしていくことが地域で発生する Ox の推定に重要である。

福岡市の Ox 濃度月平均値の特徴としては春に大きなピークと秋に小さなピークを持つ 2 山型¹⁾ であり、Ox 注意報は春に発令されている。そこで本研究では、Ox 濃度の高くなる春期の 2008 年 4 月～6 月および 2009 年 4 月～6 月に、離島と福岡市街地で VOC 調査を行った。

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点（6地点）を図1に示す。小呂島は福岡市の中心から北西約48kmの玄界灘に浮かぶ周囲3.3km、人口約220人の小島である。発生源の影響をほとんど受けないバックグラウンド地点として小呂島の小呂小中学校（以下「小呂」という）を調査地点に選択した。市街地にある祖原局および有害大気モニタリング地点（香椎局・吉塚局・南局・西新局）のうち、祖原、香椎、吉塚、西新の4局はおおむね博多湾の海岸線と平行に並んでいる。南局はやや内陸部に位置している。また、祖原局と西新局は500m程度しか離れていないが、祖原局は一般環境大気測定局、西新局は幹線道路に面した自動車排出ガス測定局になるため、比較対象として調査地点に選択した。また、香椎局、吉塚局、南局も一般環境大気測定局である。

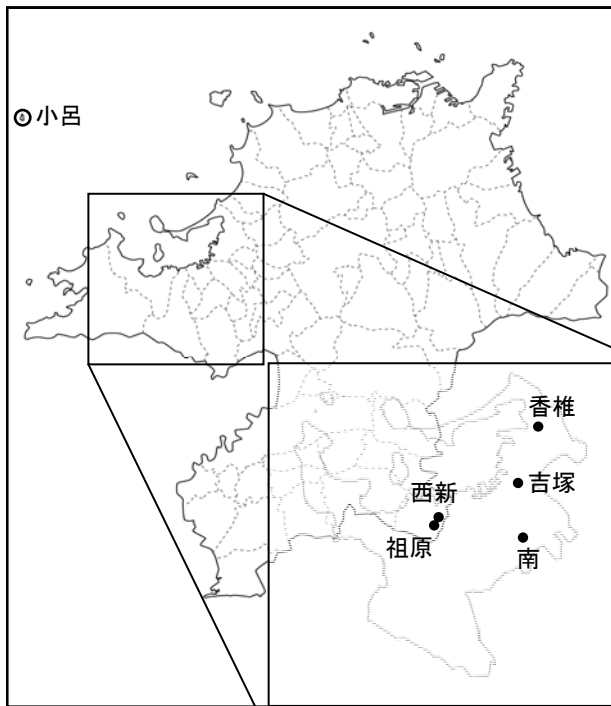


図1 調査地点

2.2 調査期間および調査回数

Ox濃度の高くなる春期の2008年の4月～6月および2009年4月～6月を調査期間とした。

調査回数は1回/月の合計6回である。

2.3 調査対象物質

調査対象物質をEPAモニタリングステーションにおける光化学反応アセスメントの測定対象物質58種（PAMS-58）、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドとし、表1に示す。

また、Ox濃度についても測定した。

表1 調査対象物質

No	化合物名	No	化合物名	No	化合物名
1)	アセチレン	21)	3-メチルペンタン	41)	m-キシレン
2)	エチレン	22)	2-メチル-1-ペンテン	42)	o-キシレン
3)	エタン	23)	n-ヘキサン	43)	スチレン
4)	プロピレン	24)	メチルシクロペンタン	44)	n-ノナン
5)	プロパン	25)	ベンゼン	45)	i-プロピルベンゼン
6)	i-ブタン	26)	シクロヘキサン	46)	n-プロピルベンゼン
7)	n-ブタン	27)	2-メチルヘキサン	47)	α-ピネン
8)	1-ブテン	28)	2,4-ジメチルペンタン	48)	β-ピネン
9)	t-2-ブテン	29)	2,3-ジメチルペンタン	49)	1,3,5-トリメチルベンゼン
10)	c-2-ブテン	30)	3-メチルヘキサン	50)	1,2,4-トリメチルベンゼン
11)	i-ペンタン	31)	2,2,4-トリメチルペンタン	51)	4-エチルトルエン
12)	1-ペンテン	32)	n-ヘプタン	52)	3-エチルトルエン
13)	2-メチル-1,3-ブタジエン	33)	メチルシクロヘキサン	53)	2-エチルトルエン
14)	n-ペンタン	34)	2,3,4-トリメチルペンタン	54)	n-デカン
15)	t-2-ペンテン	35)	トルエン	55)	1,2,3-トリメチルベンゼン
16)	c-2-ペンテン	36)	2-メチルヘプタン	56)	m-ジエチルベンゼン
17)	2,2-ジメチルブタン	37)	3-メチルヘプタン	57)	p-ジエチルベンゼン
18)	シクロペンタン	38)	n-オクタン	58)	n-ウンデカン
19)	2,3-ジメチルブタン	39)	エチルベンゼン	59)	ホルムアルデヒド
20)	2-メチルペンタン	40)	p-キシレン	60)	アセトアルデヒド

2.4 試料採取及び測定方法

2.4.1 炭素数3以上のVOC成分

試料の採取および測定は有害大気汚染物質測定マニュアルに示された容器捕集-GC/MS法により行った。

2.4.2 炭素数2のVOC成分

試料は2.4.1で採取した試料を使用した。測定は液体酸素により冷却した試料濃縮管により試料を濃縮し、GC-FID法により測定した。

2.4.3 アルデヒド類

試料の採取および測定は有害大気汚染物質測定マニュアルに示された固相捕集-HPLC法により行った。

2.4.4 Ox濃度

調査期間中のみ小呂にOxの自動測定機を設置し、1時間値濃度を測定した。祖原局、香椎局、吉塚局、南局は大気常時監視の1時間値データを使用した。西新局ではOx濃度の測定を行っていない。

2.5 発生源寄与率の推定

CMB法（Chemical Mass Balance法）を用い、VOC成分濃度より発生源寄与率の推定を行った。解析には早狩らが開発したソフト（<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>）を使用した。発生源プロファイルは佐々木ら²⁾が報告した値を使用した。

2.6 Ox生成能の算出

Ox生成能はVOC濃度から各VOCの最大オゾン生成能（MIR）を用い算出した。MIR値はCarterらのカリフォルニア州大気管理局への報告書（<http://www.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm#data>）の付属資料（VOC Reactivity Data（Excel format）as of February 5, 2003（r02tab.xls））を引用した。

3 結果および考察

3.1 小呂のOx濃度

小呂とその他の調査地点の昼間最高Ox濃度の相関を図2に、2009年にOx注意報が発令された前後のOx濃度の日周変動を図3に示す。また、昼間最高Ox濃度、夜間最低Ox濃度、日平均Ox濃度の調査地点別における調査期間中平均を表2に示す。相関係数が祖原局は0.896、香椎局は0.890、南局は0.871、吉塚局は0.890であり、高い相関を示した。昼間最高Ox濃度が小呂と他の調査地点とは同様の挙動を示していることから、小呂を含む福岡市内は同じ気塊に覆われていると考えられた。また、小呂の昼間最高Ox濃度、夜間最低Ox濃度、日平均Ox濃度が他の調査地点より高い傾向であり、Oxの日周変動については小呂のOx濃度の夜間の下がり幅が他の調査地点より小さかった。その原因としては、小呂には発生源がほとんど無く、Oxと反応する化合物が少ないため、Oxがあまり消費されない状況にあるためと考えられた。以上のことから、小呂は福岡市のバックグラウンド地点として相応しいと考えられた。

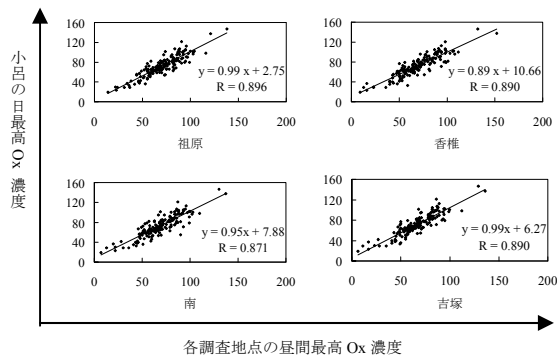


図2 小呂とその他の調査地点の最高Ox濃度の相関

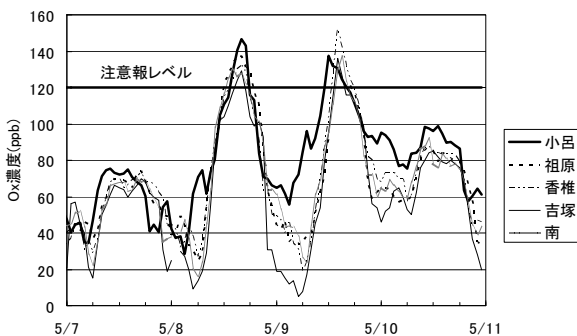


図3 Ox濃度の日周変動 (2009年)

表2 調査地点別のOx濃度 (ppb)

調査地点	昼間最高	夜間最低	日平均
小呂	72.6	33.3	54.4
祖原	70.9	24.6	49.2
香椎	69.2	22.7	47.2
吉塚	67.0	15.4	43.6
南	68.3	20.8	46.1

3.2 VOC

3.2.1 VOC濃度

調査対象とした60種のVOC濃度の合計の最高・最低・平均を表3に示す。また、アルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、アルデヒド類、その他(α -ピネン、 β -ピネン)のVOC成分の調査地点別平均濃度を図4に示す。VOC濃度の平均値はバックグラウンド地点とした小呂で $20.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も低かった。続いて、香椎局、南局、吉塚局、西新局の順にVOC濃度が高くなり、祖原局で最も高かった。小呂のVOC濃度と比較し他の調査地点のVOC濃度は約2~3倍であった。祖原局と西新局のVOC濃度が特に高く、その原因としては平成21年度の福岡市交通量調査集計 (<http://www.city.fukuoka.lg.jp/koutsu/index.html>) によると、両局近傍の幹線道路は吉塚局や南局近傍の幹線道路の約2倍になる約7万台/12時間の交通量があるためと考えられた。香椎局の濃度が市街地で最も低かったのは、幹線道路から距離があることと日中は海風により幹線道路からの大気の流れ込みが少ないことから自動車排ガスの影響が小さいためと考えられた。また、VOC濃度は測定毎の変動が大きく、発生源からの排出量の変動ではなく、気象条件によりVOC濃度が変動していると考えられた。

表3 調査地点別のVOC濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

調査地点	最高	最低	平均
小呂	35.2	13.0	20.7
祖原	107.7	43.9	68.7
香椎	69.6	19.3	36.8
吉塚	103.4	31.4	53.6
南	101.5	31.9	52.5
西新	124.7	31.8	59.6

他都市のVOC濃度は、東京都の測定結果³⁾では今回の調査では測定していないアルコール・エステル類を含んで約 $150\sim 250\mu\text{g}/\text{m}^3$ (年平均)、大阪市の測定結果²⁾では今回の調査で測定したアルデヒド類を含まないで $15\sim 64.8\text{ppbV}$ (春期)であった。今回の福岡市の平均VOC濃度はバックグラウンド地点の小呂を除いた結果で $36.8\sim 68.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($12.8\sim 30.1\text{ppbV}$)であり、単純に比較する

ことは出来ないが、東京や大阪などの大都市圏に比べ約1/4~1/2のVOC濃度であった。

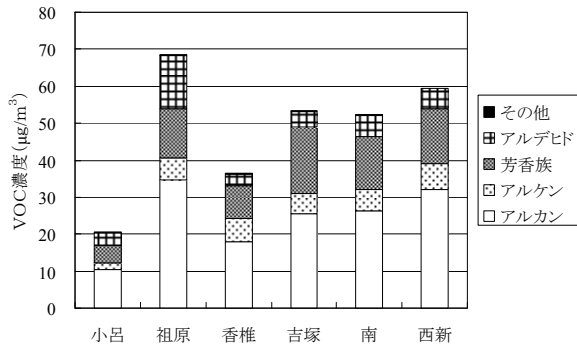


図4 VOC成分の調査地点別濃度

3.2.2 VOC成分割合

調査地点別のVOC成分構成比を図5に、VOC濃度の地点別上位10物質を表4に示す。VOC構成比ではすべての調査地点でアルカン類が50%以上を占めており、その中でエタン、プロパン、n-ブタン、ペンタン等の低級炭化水素が大きい割合を占めていた。エタン、プロパンについては都市ガスやプロパンガスの主成分であるため、流通段階や使用時における漏出により大気に放出された可能性がある。また、ブタン、ペンタンについては給油時のガソリンなどの揮発に由来していると考えられた。祖原局を除くすべての調査地点で芳香族炭化水素類の割合が2番目に大きく、その中ではトルエンが大きい割合を占めていた。福岡市のPRTRデータ (http://www.city.fukuoka.lg.jp/kankyo/k-hozen/life/kankyohozen/prtr20nd_1_2.html) によると、トルエンは届出排出量が最も多い化学物質であり、固定発生源としては主に出版、印刷関連事業場から排出されている。また、移動発生源の自動車排ガス中にもトルエンが含まれているため、高い割合になったと考えられた。祖原局では2番目にアルデヒド類の割合が大きく、祖原局と西新局は500m程しか離れていないが、祖原局は西新局よりも、ホルムアルデヒドが約2倍、アセトアルデヒドが約3倍高濃度であり、祖原局近傍に発生源が存在していると考えられた。小呂においてもアルデヒド類の割合が高かったが、その原因と

しては、他のVOC濃度が低いため、相対的にアルデヒド類の割合が高くなったと考えられた。小呂のアルデヒド類が祖原局を除く他の調査地点と変わらない濃度であったのは、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドが光化学反応により2次生成したためと推定された。

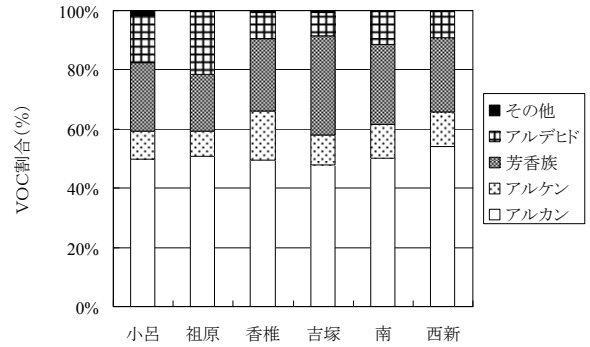


図5 調査地点別VOC成分の構成比

3.3 発生源寄与率の推定

調査地点別のVOC濃度から、CMB法により発生源寄与率の推定した結果を図6に示す。発生源プロファイルはガソリン蒸気 (EVGS)、印刷工程 (PRIN)、天然ガス (LNG)、LPガス (LPG)、自動車排ガス (ガソリン車:VGA、ディーゼル車:VDI)、植物起源 (BIO)、その他 (OTHERS:塗料、接着剤、化学製品)の10種類を使用した。発生源の寄与率が負の値になったものは除外した。全体的にガソリン自動車排ガスの寄与が高く、33%~56%を占めていた。バックグラウンド地点の小呂において、ガソリン自動車排ガスや都市ガスの発生源がほとんど無いにもかかわらずそれら2つの寄与率が高かったのは、小呂へ域外からのVOCの移流が考えられた。小呂以外の調査地点では、ガソリン自動車排ガスの次に寄与率の高い発生源としては出版・印刷が推定され、15.3%~22.3%であった。福岡市のPRTRデータでは届出事業場のVOC排出源としては出版・印刷業が最大の排出源であるため、福岡市の主なVOC発生源は自動車などの移動発生源であることが推定された。一般環境大気測定

表4 VOC濃度の調査地点別上位10物質および割合

調査地点	小呂		祖原		香椎		吉塚		南		西新	
順位	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合
1	トルエン	9.7%	アセトアルデヒド	13.7%	トルエン	8.8%	トルエン	14.1%	トルエン	11.3%	トルエン	9.7%
2	ホルムアルデヒド	8.3%	n-ブタン	9.2%	プロパン	8.1%	トルエン	8.5%	i-ペンタン	7.6%	n-ブタン	9.3%
3	エタン	8.2%	トルエン	8.3%	エチレン	5.7%	n-ブタン	5.8%	n-ブタン	6.7%	i-ペンタン	7.1%
4	アセトアルデヒド	7.8%	ホルムアルデヒド	7.4%	n-ブタン	5.7%	i-ペンタン	5.4%	ホルムアルデヒド	6.0%	プロパン	6.6%
5	n-ウンデカン	6.2%	プロパン	7.4%	2-メチル-1,3-ブタジエン	5.5%	エチルベンゼン	4.2%	プロパン	5.9%	エタン	5.2%
6	ベンゼン	5.7%	i-ペンタン	6.6%	ホルムアルデヒド	5.0%	ホルムアルデヒド	4.1%	アセトアルデヒド	5.2%	ブタン	4.9%
7	エチレン	4.4%	i-ブタン	5.6%	n-ウンデカン	4.5%	アセトアルデヒド	3.7%	i-ブタン	3.9%	ホルムアルデヒド	4.6%
8	プロパン	3.9%	エタン	3.6%	i-ペンタン	4.4%	エチレン	3.7%	エタン	3.7%	アセトアルデヒド	4.3%
9	3-メチルヘキサン	3.3%	エチレン	3.2%	エタン	4.3%	エタン	3.6%	エチレン	3.6%	エチレン	4.0%
10	アセチレン	3.1%	n-ペンタン	2.8%	アセトアルデヒド	3.6%	i-ブタン	3.3%	n-ペンタン	3.4%	n-ペンタン	3.3%
	その他	39.4%	その他	32.3%	その他	44.6%	その他	43.7%	その他	42.6%	その他	41.0%

局の祖原と自動車排出ガス測定局の西新でほぼ同じ発生源割合であったが、アルデヒド類が発生源プロファイルに含まれていないためと考えられた。

アルデヒド類は VOC 濃度中では 8~21%であったが、Ox 生成能には 18~42%の寄与率があり、濃度の約 2 倍の寄与率であった。

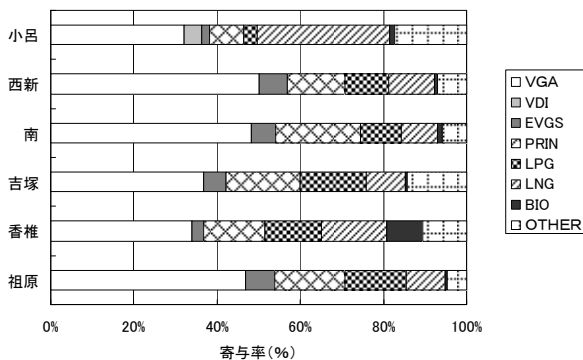


図6 VOC 発生源の調査地点別の寄与率

3.4 VOC の Ox 生成能

調査地点別に VOC 濃度から Ox 生成能を算出した結果の最高・最低・平均を表 5 に、アルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、アルデヒド類の VOC 成分に由来する調査地点別の平均 Ox 生成能を図 7 に示す。小呂の平均 Ox 生成能は 32.7ppb であり、市街地で最も低かった香椎局の約 1/2 であった。小呂の Ox 濃度の実測値は 54ppb 程度であるため、VOC に由来する Ox 生成能を越えており、Ox の移流の影響が考えられた。最も Ox 生成能が高かった祖原局は小呂の約 4 倍の 128ppb で、吉塚局、南局、西新局は約 100ppb であった。市街地では Ox 生成能が高いため、晴天・高温・弱風の条件下では Ox の地域生成が活発に起こることが予想された。

調査地点別の Ox 生成能の VOC 成分別寄与率を図 8 に、Ox 生成能寄与率の上位 10 物質を表 6 に示す。成分別寄与率では芳香族炭化水素類が高く、24~46%を占めていた。VOC 濃度でも大きな割合を占めていたトルエンや、VOC 濃度としては少ない 1,2,4-トリメチルベンゼン、3-エチルトルエン、キシレンなどの寄与が大きかった。また、VOC 濃度ではアルカン類が約 50%を占めていたが、Ox 生成能については 20%以下の割合であった。

表 5 調査地点別の Ox 生成能 (ppb)

調査地点	最高	最低	平均
小呂	42.7	25.3	32.7
祖原	200.8	90.8	128.3
香椎	111.4	28.9	59.8
吉塚	173.8	53.7	93.9
南	177.1	58.5	94.1
西新	197.9	68.2	102.0

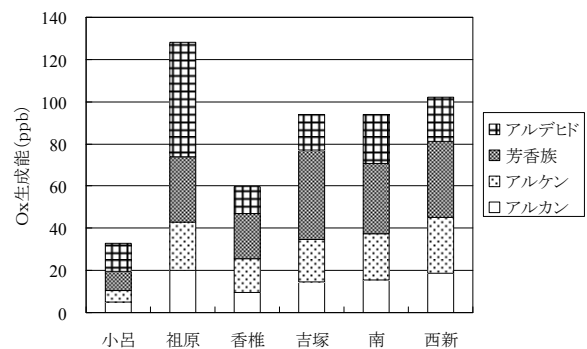


図7 VOC から求めた調査地点別の Ox 生成能

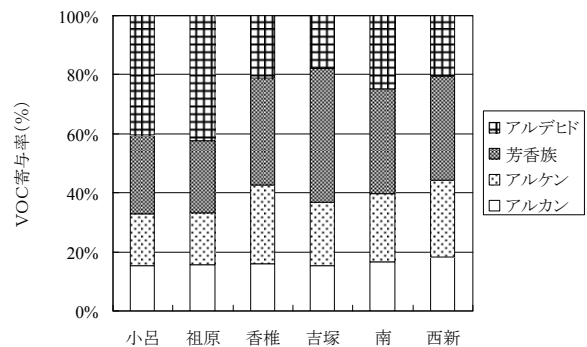


図8 Ox 生成能の VOC 成分別寄与率

表 6 調査地点別の Ox 生成能寄与率の上位 10 物質および寄与率

調査地点	小呂		祖原		香椎		吉塚		南		西新	
	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合	成分名	割合
1	ホルムアルデヒド	23.7%	アセトアルデヒド	24.8%	エチレン	15.9%	トルエン	15.9%	ホルムアルデヒド	14.9%	ホルムアルデヒド	12.0%
2	アセトアルデヒド	16.8%	ホルムアルデヒド	17.6%	ホルムアルデヒド	13.7%	ホルムアルデヒド	10.5%	トルエン	12.5%	トルエン	11.2%
3	エチレン	12.5%	トルエン	8.8%	トルエン	10.6%	エチレン	9.5%	アセトアルデヒド	9.9%	エチレン	10.7%
4	トルエン	12.2%	エチレン	7.7%	アセトアルデヒド	7.5%	アセトアルデヒド	7.3%	エチレン	7.3%	アセトアルデヒド	8.6%
5	m-キシレン	2.9%	n-ブタン	3.2%	1,2,4-トリメチルベンゼン	5.6%	1,2,4-トリメチルベンゼン	5.6%	プロピレン	4.6%	プロピレン	6.1%
6	エチルベンゼン	2.0%	i-ペンタン	2.9%	3-エチルトルエン	3.9%	3-エチルトルエン	3.9%	1,2,4-トリメチルベンゼン	4.5%	1,2,4-トリメチルベンゼン	4.6%
7	3-メチルヘキサン	1.9%	プロピレン	2.9%	1-ブテン	3.6%	1-ブテン	3.8%	1-ブテン	4.3%	3-エチルトルエン	3.9%
8	3-メチルペンタン	1.9%	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.9%	プロピレン	3.5%	m-キシレン	3.6%	i-ペンタン	3.5%	n-ブタン	3.6%
9	p-キシレン	1.9%	1-ブテン	2.5%	1,2,3-トリメチルベンゼン	2.6%	o-キシレン	3.5%	3-エチルトルエン	3.5%	1-ブテン	3.5%
10	プロピレン	1.7%	3-エチルトルエン	2.4%	n-ブタン	2.3%	プロピレン	3.4%	n-ブタン	2.5%	i-ペンタン	3.4%
	その他	22.5%	その他	24.2%	その他	30.7%	その他	33.0%	その他	30.7%	その他	32.4%

4 まとめ

小呂は昼間最大 Ox 濃度や日変動からバックグラウンド地点と見なせた。VOC 濃度は小呂と比較し市街地では、2~3 倍の濃度であった。また、交通量や幹線道路からの距離に影響を受けていると考えられた。VOC の組成としては小呂を含む全ての調査地点でアルカン類が約 50%を占めていたが、VOC 濃度から算出された Ox 生成能については、芳香族炭化水素類の寄与割合が高かった。また、アルデヒド類の Ox 生成能への寄与率は VOC 濃度に占める割合の約 2 倍であった。CMB 解析より、VOC の発生源としては自動車排ガスが最も大きな割合を占めていることが示唆された。市街地では Ox 生成能が約 100ppb と高いため、晴天・高温・弱風の条件下では Ox の地域生成が活発に起こることが予想された。

今後は VOC 成分の季節変動や春期の連続サンプリングによる週変動などを調査し、福岡市における VOC についてさらなる検討をする予定である。

文献

- 1) 山崎誠：福岡市における光化学オキシダントの経年変動（第 1 報），福岡市保健環境研究所報第 28 号，93-96，2003
- 2) 佐々木寛介，他：関西地域における VOC 組成と発生源寄与の季節変動，大気環境学会誌，42(4)，219-233，2007
- 3) 星純也，他：大気中 VOC の成分組成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，10-17，2008