

# 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・木下誠

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Research on Volatile Organic Compounds related to Photochemical Oxidants in Fukuoka City ( )

Hayato HIGO, Natsumi MIYACHI and Makoto KINOSHITA

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

### 要約

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平成 20 年度～平成 21 年度に引き続き平成 22 年度も行った。市街地における VOC の季節変動調査の結果、各調査地点における VOC 濃度は気象条件により大きく変動していた。VOC 組成比について、夏季では i-ペンタン、n-ペンタンなどの炭素数 5 の物質や植物由来とされるイソプレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンの割合が大きくなり、冬季ではアセチレン、エチレン、エタン、プロパン、i-ブタン、n-ブタンなどの炭素数 2～4 の物質の割合が大きくなった。祖原局における昼夜連続測定による VOC の週間変動調査(4 月～6 月)の結果、昼間および夜間の VOC 濃度はともに大きく変動していたが、夜間の VOC 組成比には大きな変動が認められず、祖原局周辺のバックグラウンドとして存在している VOC に由来すると考えられた。また、昼間の測定結果を平日と休日に分けて検討したところ、平日ではデカン、ウンデカンなどの割合が大きくなっており、休日では n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタンなどの割合が大きくなった。

**Key Words** : 光化学オキシダント photochemical oxidants, 揮発性有機化合物 VOC, 季節変動 seasonal change, 週間変動 weekly change

## 1 はじめに

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、福岡市において地域で発生する Ox がどの程度影響しているか検討する必要がある。

前報<sup>1)</sup>で福岡市街地では揮発性有機化合物(以下「VOC」という。)に由来する 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。そこで、より詳しく VOC につい

て検討する必要があると考え、季節変動調査および 1 週間の週間変動調査を行ったので、その結果を報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点

調査地点(5 地点)を図 1 に示す。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位置している。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であるため，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．週間変動調査は祖原局で行った．



図1 調査地点

## 2.2 調査期間および調査回数

季節変動調査は24時間サンプリングを1回/月の合計12回行った。週間変動調査は昼間を9時～17時の8時間，夜間を17時～翌9時の16時間に分けて原則1週間連続してサンプリングを行い，4月～6月の期間に1回/月の頻度で行った。

## 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)とし，表1に示す。

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)	-ピネン
8)	1-ブテン	28)	2,4-ジメチルペンタン	48)	-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)	イソブレン	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		
20)	2-メチルペンタン	40)	p-キシレン		

## 2.4 試料採取及び測定方法

### 2.4.1 炭素数4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2～3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。

## 3 結果および考察

### 3.1 季節変動調査

#### 3.1.1 季節変動調査のVOC濃度

調査地点別のVOC合計濃度の推移を図2に示す。VOC濃度の変動については季節毎の傾向は認められず，12月の測定結果が各調査地点で最大であった。12月のサンプリング時の平均風速は福岡管区気象台 (<http://www.jma-net.go.jp/fukuoka/>) の気象データによると1.5m/sであり，大気が滞留していたと考えられた。また，各地点の濃度を比較すると，香椎局が最も低く，南局，祖原局，吉塚局，西新局の順に高くなっていった。西新局および祖原局は近傍に交通量の多い幹線道路があり，吉塚局は準工業地帯に位置するため，濃度が高かったと考えられた。

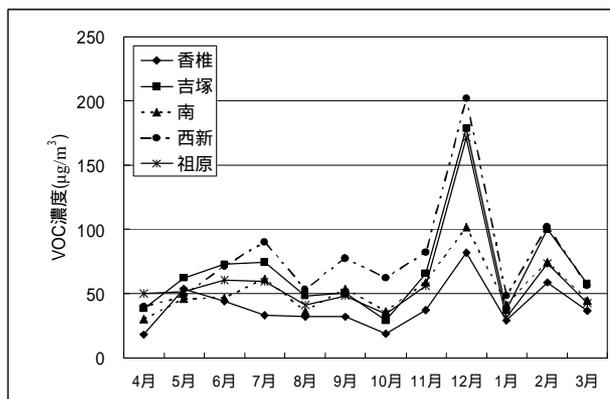


図2 季節変動調査における調査地点別VOC濃度推移

#### 3.1.2 季節変動調査のVOC組成比

VOC濃度は気象条件により，大きく変化していたため，調査地点別のVOC組成比を季節毎(春：4月～6月，夏：7月～9月，秋：10月～12月，冬：1月～3月)に平均し，図3に示す。キシレン類やトリメチルベンゼン類，エチルトルエン類などは構造異性体間での相関が高いため1つにまとめて表示した。また，濃度が低くOx生成能への寄与も低いVOC成分は，その他にまとめて表示した。

各調査地点において夏季ではn-ペンタン，i-ペンタンなどの炭素数5のアルカン類やイソブレン， $\alpha$ -ピネン， $\beta$ -ピネンなどの植物に由来する物質<sup>2)</sup>の割合が他の季節に比べ大きかった。n-ペンタンおよびi-ペンタンなどは給油中のガソリンからの揮発に由来するため，気温の高い夏季では蒸発量が増大したと考えられた<sup>3)</sup>。また，植物由来のVOCは光合成が盛んに行われる夏季に増大した

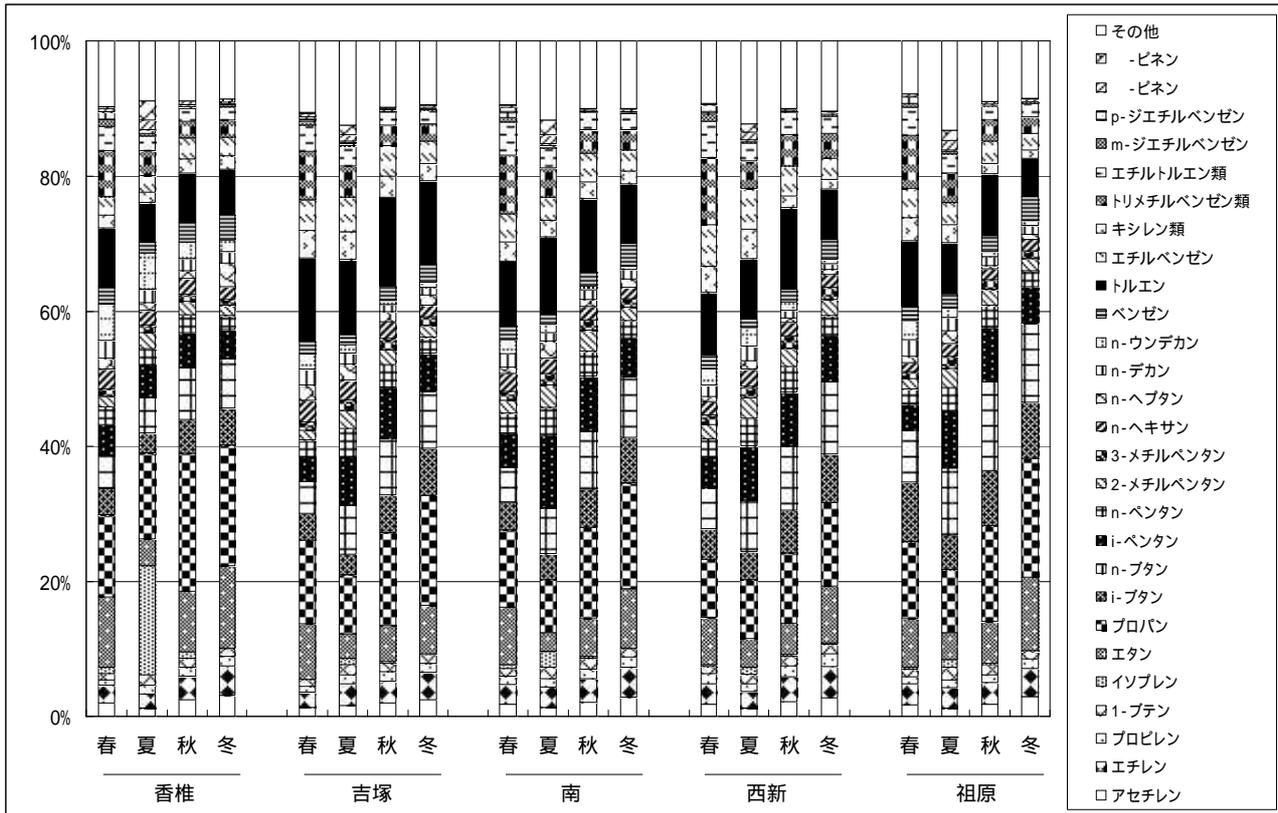


図3 季節変動調査における調査地点別 VOC 組成比

と考えられた。香椎局では夏季におけるイソブレンの割合が非常に大きく、植物の影響が特に大きいと予想された。

一方、冬季ではアセチレン、エチレン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンなどの炭素数2~4の物質の割合が他の季節に比べ大きかった。エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンなどは都市ガスに含まれており、冬季には供給量が増えるため（日本ガス協会、都市ガス販売量速報：<http://www.gas.or.jp/default.html>）、流通段階および使用時での拡散も多くなったと考えられた。エチレンは光化学反応を起こしやすいため、気温が低く、紫外線の弱い冬季により安定して大気中に存在できたと考えられた。アセチレンは自動車のコールドスタート時に排出量が増加する<sup>4)</sup>ため、エンジンの冷えやすい冬季に増えたと考えられた。

祖原局と西新局を比較すると、年間を通して祖原局でエタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンなどの割合が大きく、西新局ではトルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン類、エチルトルエン類などの割合が若干大きかった。西新では自動車排出ガスの影響が大きく、VOC濃度も高かったため相対的にエタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンなどの割合が小さくなったと考えられた。

### 3.2 週間変動調査

#### 3.2.1 週間変動調査のVOC濃度

祖原局における昼間および夜間のVOC合計濃度の推移を図4に示す。4月19日夜間、4月21日昼間、6月10日昼間については明らかな異常値があったため解析から除外した。昼間について、最大は5月22日の141 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、最小は5月26日の22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、夜間について、最大は5月21日の96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、最小は5月26日の18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。VOC濃度の高い5月20日~22日は平均風速が1.4m/s~2.1m/sであり大気が滞留していたと考えられた。VOC濃度は昼間、夜間ともに気象の影響を受け、1週間の中でも5~6倍に変動していた。

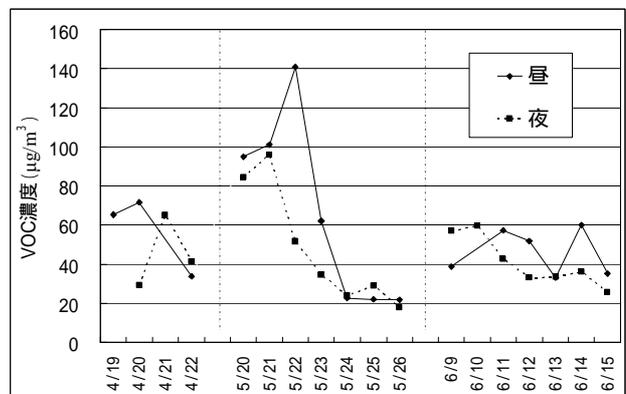


図4 週間変動調査におけるVOC濃度推移

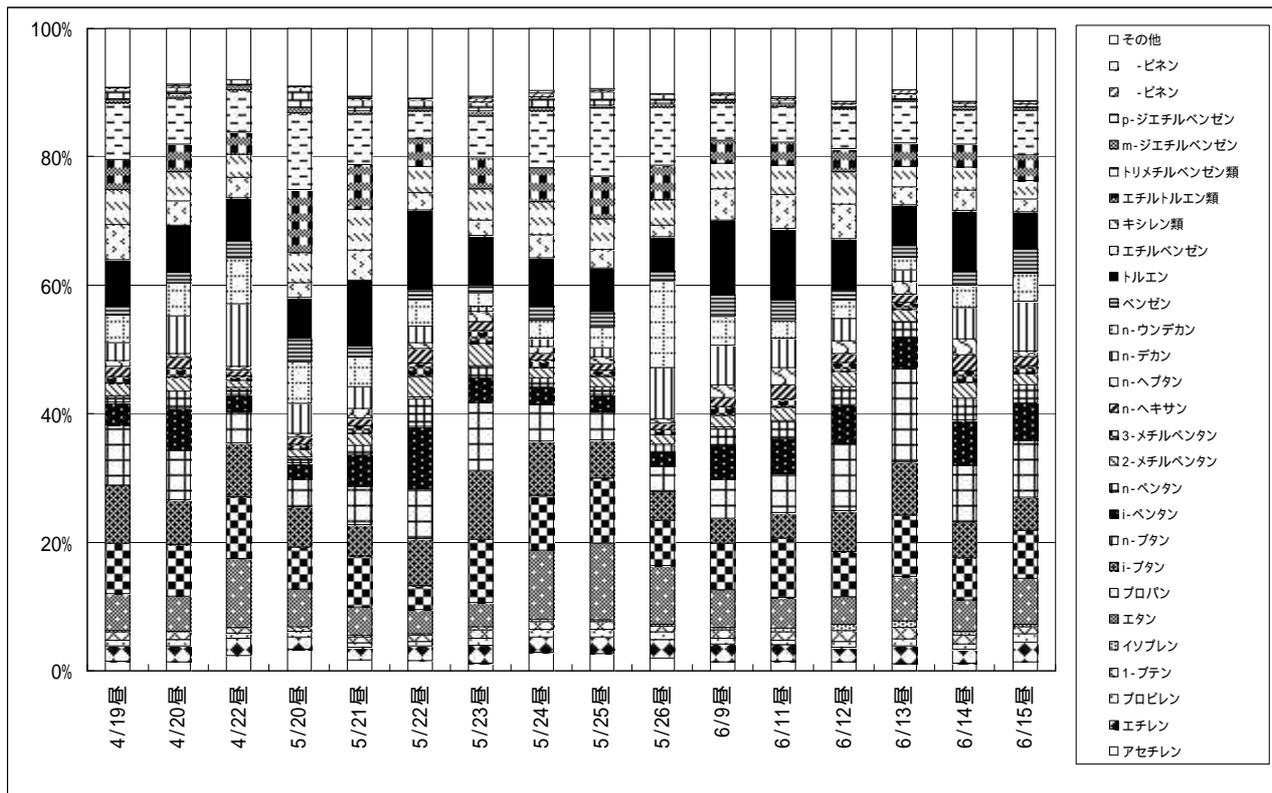


図5 週変動調査における昼間の VOC 組成比推移

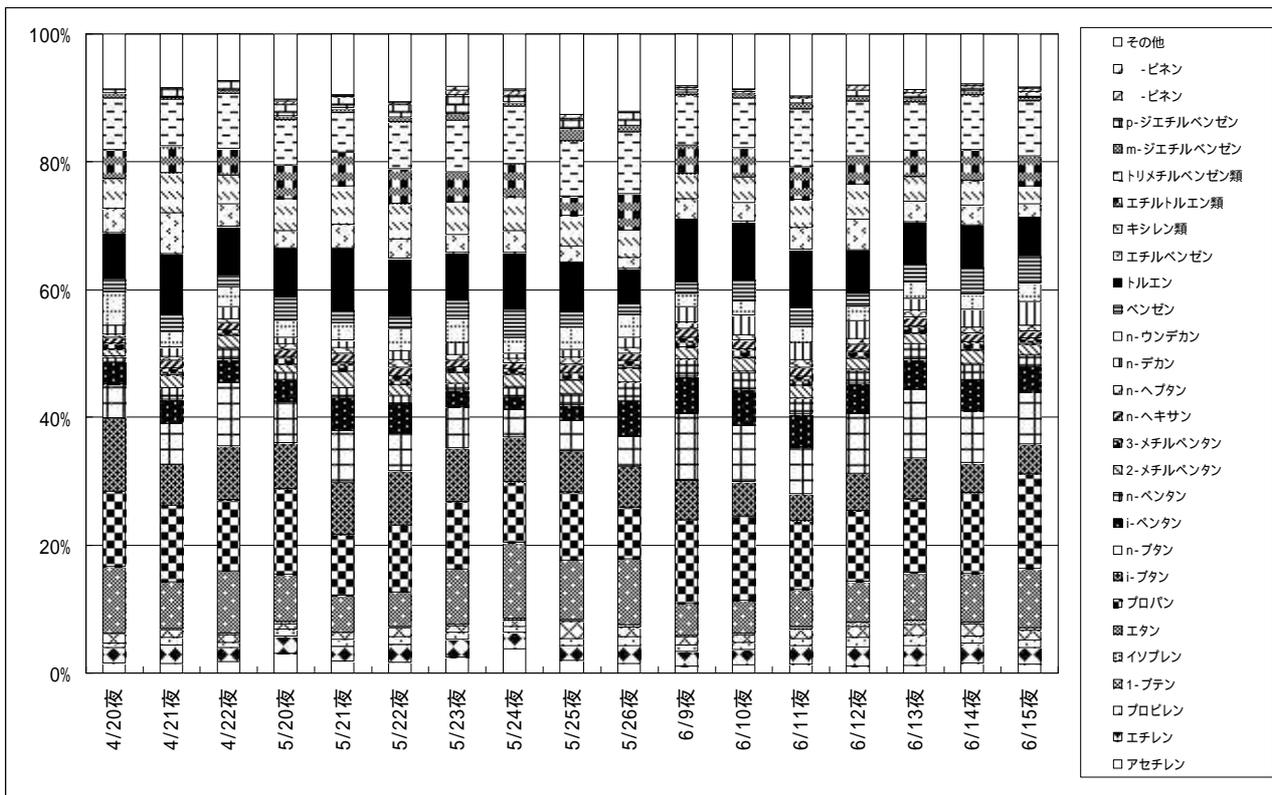


図6 週変動調査における夜間の VOC 組成比推移

### 3.2.2 週間変動調査の VOC 組成比

昼間および夜間の VOC 組成比の推移をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。昼間の VOC 組成比は日毎に大きく変動していたが、夜間の VOC 組成比に大きな変動はな

かった。昼間は経済活動から放出される VOC の影響により組成が変動していると考えられ、夜間ではバックグラウンドとして常時存在している VOC の影響により、一定の組成になったと考えられた。

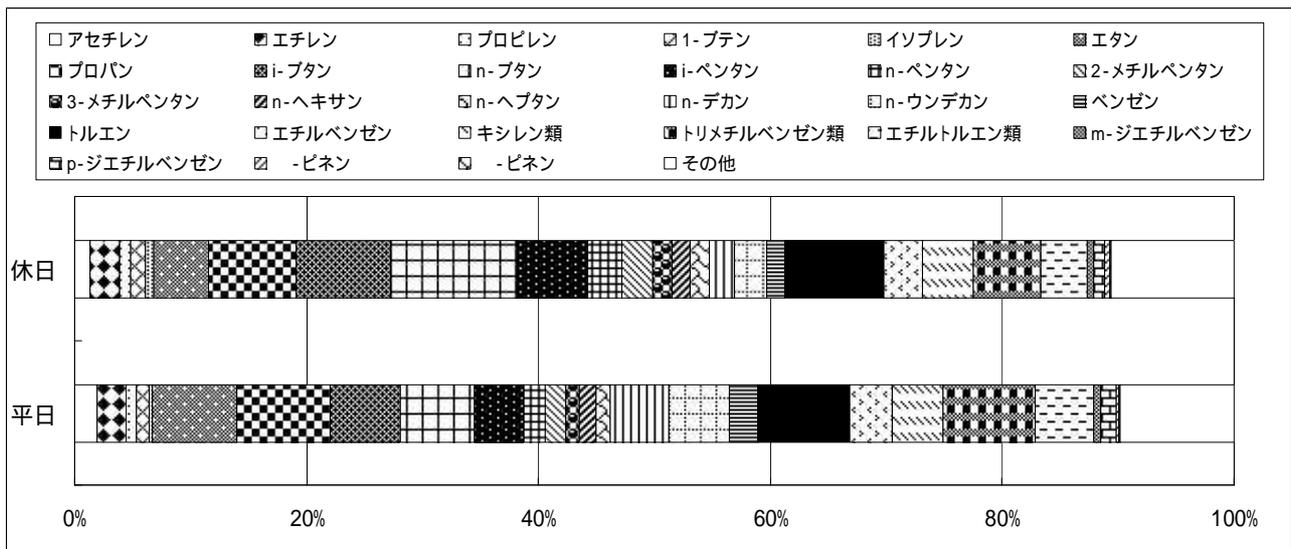


図7 昼間の平日及び休日における VOC 組成比

昼間と夜間の VOC 組成比を比較すると、昼間ではデカン、ウンデカンの割合が大きく、夜間ではプロパンの割合が大きかった。植物由来のイソブレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンについては昼間と夜間での変化は認められなかった。

夜間のサンプリングには帰宅および通勤の時間帯が含まれているが、トルエン、ベンゼン、キシレンなど自動車に由来する VOC の割合は昼間と大きな変動は認められなかった。これはサンプリング時間が長かったために深夜帯の VOC 濃度の低い大気により希釈されてしまった可能性が考えられた。自動車に由来する VOC は  $O_x$  生成能が高いため、通勤時間などのより細かい時間スケールで測定を行い、 $O_x$  の生成について検討をする必要があると考えられた。

### 3.2.3 平日と休日の VOC 組成比

昼間の VOC 組成は大きく変動しているため、平日と休日に分類し、平均したものを図7に示す。平日ではデカンやウンデカンなどの炭素数の多いアルカン類の割合が大きくなった。発生源としてはクリーニング業、印刷業、塗装業などが考えられ、経済活動の影響だと考えられた。また、休日では n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタンなどの炭素数 4~5 のアルケン類の割合が多くなった。発生源としては給油中に気化するガソリン蒸気などが考えられ、休日は給油の影響が大きいと予想された。

夜間の VOC 組成については、平日と休日による大きな変化は認められなかった。

## 4 まとめ

季節変動調査の結果について、各調査地点における VOC 濃度は気象条件により大きく変動した。VOC 組成比については、夏季では i-ペンタン、n-ペンタンなどの炭素数 5 の物質や植物由来とされるイソブレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンの割合が大きくなり、冬季ではアセチレン、エチレン、エタン、プロパン、i-ブタン、n-ブタンなどの炭素数 2~4 の物質の割合が大きくなった。週間変動調査の結果について、昼間および夜間の VOC 濃度はともに大きく変動していたが、夜間の VOC 組成比には大きな変動が認められず、祖原局周辺のバックグラウンドとして存在している VOC に由来すると考えられた。また、昼間の測定結果を平日と休日に分けて検討したところ、平日ではデカン、ウンデカンなどの割合が大きくなり、休日では n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタンなどの割合が大きくなった。

## 文献

- 1) 肥後隼人, 他: 福岡市における光化学オキシダントに 関係する揮発性有機化合物の実態調査, 福岡市保健環 境研究所報第 35 号, 54-59, 2009
- 2) 石井真理奈, 他: 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, 118-122, 2009
- 3) 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
- 4) 村上雅彦, 他: コールドおよびウォームスタート時に おける小型ガソリン車排出ガス中の有害成分排出実態の 解明, 東京都環境科学研究所年報, 34-41, 2007