

大気化学に関する調査研究（２）

内藤季和 竹内和俊* 渡邊剛久

（＊元千葉県環境研究センター）

１ はじめに

窒素酸化物と炭化水素濃度が下がり続けているにもかかわらず光化学オキシダント濃度が下がらない現象を解明するために、環境省は専門委員会¹⁾を立ち上げて、シミュレーションの改善などに取り組んでいる。その結果によると北関東などの内陸域では VOC 及び NO_x の同時削減が光化学オキシダント濃度低減に有効であるのに対して、東京湾周辺域では特に VOC 削減による効果が顕著である。千葉県については、東京湾周辺域ではあるものの北関東に近い扱いでもあり、必ずしも明確になっていない。こうした問題の解決の一助とするために、常時監視データや VOC の連続測定データ²⁾などの各種の調査結果を用いて、千葉県の大気質の特徴について検討する。

２ 方法

VOC 連続測定データについて、Carter らの MIR (Maximum Incremental Reactivity : 最大オゾン生成能)³⁾を乗じて、最大オゾン生成能を計算し、その特徴について把握する。また、化学物質大気環境調査(有害大気汚染物質調査)のアルデヒド類のデータも用いて、月別の最大オゾン生成能を推定する。

３ 結果と考察

図 1 に 2015 年度の VOC 連続測定の測定値を ppmC で換算した濃度と市原岩崎西局の NMHC 濃度との関係を散布図に示す。NMHC にはエチレンやプロピレンなどの炭素数 2～3 の炭化水素が含まれるが、VOC 連続測定では炭素数 4 以上の炭化水素しか測定していないため、相関はそれほどよくないが、それでも R^2 が 0.5695 と比較的良好な結果が得られた。傾きも 0.9 に近く、2014 年度の 0.5 程度と比較すると 1.8 倍に増えていて、年による変化が大きい。この原因として、測定機の変更が影響している可能性がある。2014 年度と 2015 年度を比べるといくつかの脂肪族炭化水素(アルカン)類の濃度が 3 倍以上に増加しており、測定機の特性の差に由来する可能性は否定できない。ただし、周辺の工場での排

出実態の変化の可能性も考えられる。

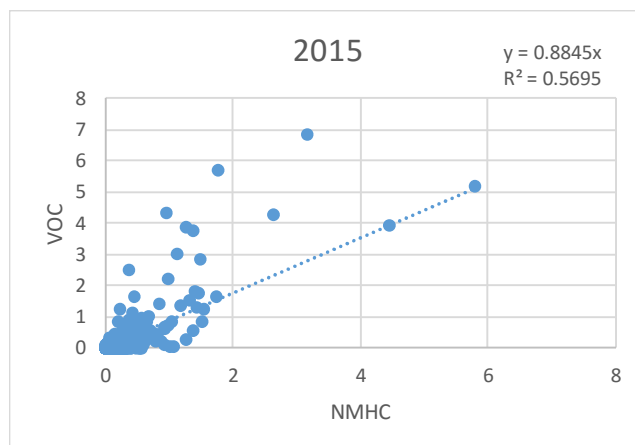


図 1 連続測定の VOC 濃度と NMHC 濃度の比較

(単位 : ppmC)

図 2 には VOC 連続測定の結果に MIR を乗じた最大オゾン生成能を示す。単位は $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ である。 $240\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ が注意報レベルのオゾン 0.12ppm の濃度に相当するので、この図から市原岩崎西の大気は測定している VOC だけでも、注意報レベルを大きく上回るオゾン生成能を示すことが認められる。また、突発的な高濃度現象がいくつもあり、主たる原因物質について注釈を入れたが、1,3-ブタジエンが原因となる場合が多く、ブタンやペンタンなどのアルカンのことも多く見られた。

図 3 に 2015 年度の連続測定の測定値に MIR を乗じて得られる最大オゾン生成能を VOC の分類別に示す。石倉ら⁴⁾は、夏季の調査でホルムアルデヒドが最もオゾン生成能が大きく、次にアセトアルデヒド、トルエン、エチレンが大きいことを報告しているが、アルデヒド類の連続測定データがないため、化学物質大気環境調査(有害大気汚染物質調査)の月別の測定値を用いた。有害大気の測定は月に 24 時間の測定なので、相当する時間の連続測定を集計したが、連続測定は 1 時間おきに測定しているため、実際は

半分の 12 時間しかカバーしていない点に注意が必要である。図 3 から 8 月にややピークがあり、内訳はアルカンと芳香族炭化水素が主であるが、それよりもかなり高い MIR 値が 2 月と 3 月に見られ、その内訳は不飽和炭化水素(アルケン)を主とするものである。しかし、光化学反応が盛んな時期ではないため、オゾン生成への影響ははっきりしない。このアルケンは主として工場由来の 1, 3-ブタジエンと考えられる。また、ハロカーボン(ハロゲン化芳香族炭化水素)と合わせているが、オゾン生成能は低く、フロン類はほぼゼロである。アルデヒド類はホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの 2 物質のみであるが、MIR 合計値の 40% 超を占める月が 5 回あり、年平均で 2015 年には 21% を占めていた。2014 年度も 23% で、一定の大きな割合を占める成分である。

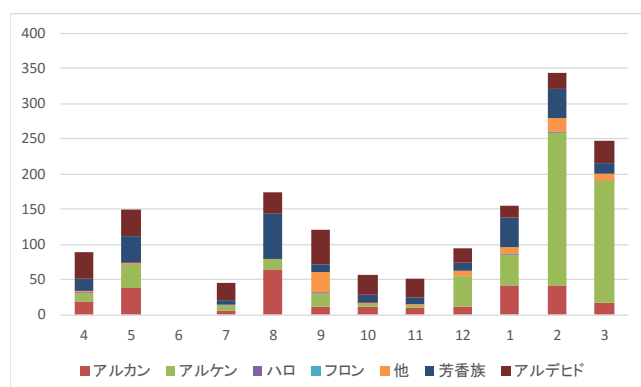


図 3 2015 年度の VOC 連続測定の日別の最大オゾン生成能 (単位: $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$) [6 月は欠測]

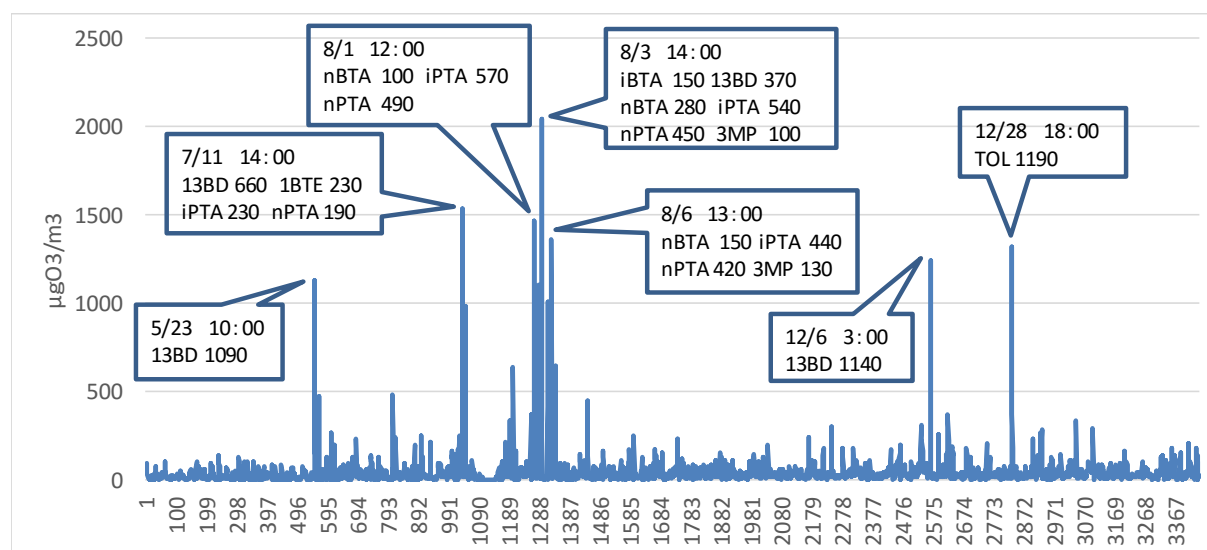


図 2 連続測定の日別の VOC 濃度と MIR を乗じた最大オゾン生成能

記号の説明: (13BD:1, 3-ブタジエン 1BTE: 1-ブテン iBTA: i-ブタン nBTA: n-ブタン iPTA: i-ペンタン
nPTA: n-ペンタン 3MP: 3-メチルペンタン TOL: トルエン)

4 今後の課題

オゾン生成能についてより正確な評価をするためには MIR が大きく量的にも多いエチレンやプロピレンなどの炭素数 2~3 の炭化水素類を測定する必要があり、アルデヒド類についても短時間の挙動を把握する必要がある。また、市原岩崎西の連続測定のデータだけでなく、有害大気汚染物質調査で用いているキャニスターで採取した試料について、多成分測定を行い、県内の各地点での傾向を調査する必要がある。さらに、光化学反応が粒子化に及ぼす影響についても PM_{2.5} 成分分析調査結果などを利用した検討が必要である。

文献

- 1) 環境省: 光化学オキシダント調査検討会報告書 (概要), <http://www.env.go.jp/press/files/jp/105403.pdf>
- 2) 竹内和俊, 渡邊剛久, 内藤季和: 固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定 - 市原市岩崎西における測定 - . 千葉県環境研究センター年報 (平成27年度)
- 3) W.P.L.Cater : Updated Maximum Incremental Reactivity Scale And Hydrocarbon Bin Reactivity Applications. CARB 07-339 (2010)
- 4) 石倉淳士ほか: 都内 2 地点における大気中揮発性有機化合物の濃度変動とその成分特性. 東京都環境科学研究所年報 p.23 (2014)