

名古屋市における揮発性有機化合物の昼夜観測

上田 真久, 池盛 文数

Observations of Volatile Organic Compounds at Daytime and Nighttime in Nagoya City.

Maku Ueda, Fumikazu Ikemori

光化学オキシダント生成機構の原因物質の1つである VOC について、名古屋市における大気中濃度や成分組成はよくわかっていない。そこで本研究では、光化学オキシダント生成が活発である昼間の大気中 VOC 濃度や成分組成を把握するために、2020 年 8 月 3 日から 7 日にかけてその昼夜観測を行った。85 成分の VOC を一斉分析しその大気中濃度の特徴を調べたところ、大気中 VOC 濃度の合計は、観測期間中において同日の夜間に比べて昼間に大きかった。測定成分を、アルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、植物類、その他の5つの物質群に分類したところ、昼夜別の濃度構成比は、昼夜ともにアルカン類、芳香族炭化水素類の割合が高かった。また、2 日目を除き、アルケン類の割合は夜が昼よりも大きかった。アルカンや芳香族炭化水素類の多くの成分は発生源や気象条件の影響を受け昼間が夜間よりも高濃度となり、またアルケン類の多くは日射量が多い昼間に分解しやすいため、夜間に濃度が高い傾向を示したと考えられた。

はじめに

大気中の揮発性有機化合物（volatile organic compounds: VOC）は、その一部が有害大気汚染物質として大気汚染防止法の規制対象であるとともに、光化学オキシダント生成の前駆体の1つと考えられている。名古屋市では1996年度から2020年度まで光化学オキシダントの環境基準を達成できていない状況が続いており、光化学オキシダント対策が急務であるが、その前駆体である VOC の成分組成の実態はよくわかっていない。

名古屋市では1997年度から有害大気汚染物質モニタリング調査を実施しており、現在、優先取組物質として VOC について11物質を、市内7地点で毎月1回、24時間サンプリングによる試料採取を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を用いた分析を行っている。しかし、24時間サンプリングでは光化学オキシダント生成に重要であると考えられる昼間の VOC 大気中濃度や成分組成が分からないため、光化学オキシダントとの関係について考察が難しい。

そこで本研究では、光化学オキシダント生成が活発である昼間の VOC 濃度の実態把握を行うため、昼夜別 VOC サンプリングと成分分析を行った。得られた

成分濃度データを用いて、昼夜別における大気中 VOC の特徴について解析した。

方法

1. 調査地点

調査は、名古屋市の南部に位置し、東西に延びる国道23号の北側約110mにある名古屋市環境科学調査センター（南区豊田五丁目）で行った（図1）。



図1 調査地点

2. 試料採取

試料の採取には 6L のステンレス製容器(以降キャニスター、ジーエルサイエンス製)を用いた。採取時には、採取流量を調節するためにマスフローコントローラ(ジーエルサイエンス製)を使用し、昼夜ともに 4.0 mL/min で採取を行った。

採取時間について、昼間は 9 時から 17 時までの 8 時間、夜間は 17 時から翌日の 9 時までの 16 時間で行った。試料は 2020 年 8 月 3 日 9 時から 2020 年 8 月 7 日 9 時までの計 8 試料とした。

3. 分析

VOC の分析は、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル¹⁾に準拠して行った。キャニスターに採取した試料は、TURBO CLEANER(ジーエルサイエンス製)を用いて約 200 kPa に加圧希釈し、大気濃縮装置(ジーエルサイエンス製)により濃縮後、GC-MS(Agilent 製ガスクロマトグラフ 7890 型、同質量分析装置 5975 型)に導入して同定・定量を行った。GC-MS の測定条件を表 1 に示す。

表 1 GC-MS の測定条件

カラム	ジーエルサイエンス製 InertCap AQATIC 長さ 60m, 内径 0.25mm, 厚さ 1.00 μ m
カラム温度	40°C(4min)→5°C/min→150°C(0min) →15°C/min→220°C(5min)
四重極温度	150°C
イオン源温度	200°C
測定モード	SIM/Scan

4. 標準ガス・試薬

有害大気汚染物質測定用標準ガス(HAPs, 住友精化製, 44 成分, 各成分 1ppm)と光化学スモッグモニタリングステーション用標準ガス(PAMS, 住友精化製, 58 成分, 各成分 1ppm)を混合し、検量線用試料とした。エチレン, アセチレン, エタン, プロピレン, プロパンは今回の測定条件では一斉同時分析が難しかったため測定対象成分から除外し、合計 85 成分について、0.025, 0.050, 0.10, 0.20, 0.50, 1.0, 2.0ppb を測定し、検量線を作成した。

標準ガスや採取した試料の希釈、ブランク試料のゼロガスには窒素ガス(G1, 太陽日酸製)を用いた。内標準物質としてトルエン-*d*₈(高千穂化学製, 1ppm)を使用した。キャニスター内部の加湿に用いる添加水は、ページ&トラップ GC-MS 分析用標準水II(ジーエルサイエンス製)を用いた。

本研究では、標準試料に用いた HAPs および PAMS

に含まれている成分について、SIM による測定結果により捕集ガス中の濃度(ppm)を定量し、その結果から大気中濃度(μ g/m³)を算出した。

5. 気象条件

気象条件について、風向、風速、日射量は名古屋地方気象台の 1 時間値のデータを使用した。

結果と考察

1. 大気中 VOC の昼夜変動

測定成分について、福崎らの報告²⁾を参考にして、アルカン類, アルケン類, 芳香族炭化水素類, 植物類, その他の 5 つの物質群に分類した。昼夜別における各物質群の積み上げ濃度(μ g/m³)とその構成比(%)をそれぞれ図 2a, 2b に示す。物質群の積み上げ濃度について、4 日間すべてにおいて昼間の濃度は同日の夜間に比べて 1.6~2.3 倍と大きかった(図 2a)。また、その物質群別の濃度構成比は、その他を除くと、昼夜ともにアルカン類, 芳香族炭化水素類の割合が高かった(図 2b)。また、2 日目を除き、アルケンの割合は夜が

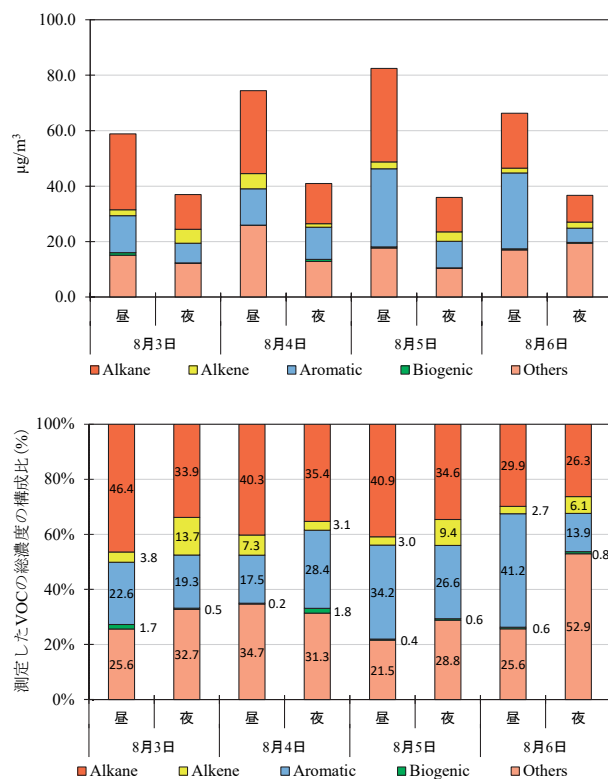


図 2 昼夜別の VOC の物質群における積み上げ濃度 (a) とその構成比 (b)

各測定成分について、昼間、夜間および観測期間における平均濃度、検出下限値を表2に示す。アルカン類(全26成分)において、昼間の平均濃度を見ると、イソペンタン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカンの順に濃度が高く、上記6成分でおよそ72%を占めていた。相関解析を行ったところ、環状を除く炭素数が4から7の多くのアルカン類の間に強い相関($r>0.85$, $p<0.01$)が見られた。一方で炭素数が8以上の直鎖アルカンは炭素数が小さいアルカンとは有意な相関がみられず、*n*-ノナンや*n*-デカンは、多くの芳香族炭化水素類と強い相関が見られた。環状を除く炭素数が4から7のアルカン類の濃度は、観測期間中、昼間が同日の夜間と比較して高かった。代表例として、イソブタンの濃度変動を図3aに示す。イソペンタン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなど、アルカン類の中でも高濃度であった成分のほとんどはイソブタンと同じ濃度変動を示した。また同様の濃度変動は、ベンゼンやトルエンでも見られた。

アルケン類(全8成分)において、昼間の平均濃度を見ると、1-ブテンが突出して高濃度で検出されており、1-ブテンのみでアルケン類の約67%を占めていた。また、2-メチル-1-ペンテン、1,3-ブタジエンを除くアルケン類は各々に強い相関を示し、メチルシクロペンタンとも強い相関が見られた。これらの濃度変動は、2日目を除いて、夜間が昼間より高くなる特徴が見られた。代表例として、*trans*-2-ブテンの濃度変動を図3bに示す。アルケン類は大気中での化学反応により消失しやすいため、夜間に濃度が高くなる濃度変動を示したと推察されるが、2日目の昼間に高濃度になった理由は不明である。

芳香族炭化水素類(全15成分)において、昼間の平均濃度を見ると、トルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*m+p*-エチルトルエン、エチルベンゼン、ベンゼンの順に濃度が高かった。中でも、トルエンは1成分のみで芳香族炭化水素類の約30~65%という高濃度であった。またトルエンを含む上記5成分で、芳香族炭化水素類の79~90%を占めていた。芳香族炭化水素類について、ベンゼン、トルエン、スチレン、*p*-ジエチルベンゼンを除く成分において強い相関が見られた。またこれらの成分は、*n*-ノナンや*n*-デカンとも強く相関していた。イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン、*m+p*-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、*o*-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンの濃度変動は、図3cに代表例としてイソプロピルベ

ンゼンで示すように、1日目と2日目は昼間と夜間において同程度であるのに対して、3日目と4日目は昼間が同日の夜間と比較して高いのが特徴であった。

植物類において、昼間の平均濃度を見ると、 α -ピネン、2-メチル-1,3-ブタジエン、 β -ピネンの順に濃度が高かった。また、この3つの成分間および他の測定成分とも有意な相関が見られなかった。これらの成分は2日目の昼間を除き、同日の昼間が夜間より濃度が高かったが、高濃度日が異なるなど違いが見られた。

その他において、昼間の平均濃度を見ると、ジクロロメタン、フロン12、フロン11、クロロメタン、テトラクロロエチレンの順に濃度が高くなっていった。この物質群の中では、フロン12、クロロメタン、フロン114、フロン11、フロン113、四塩化炭素に強い相関が見られた。

夜間について、各物質群における高濃度成分は基本

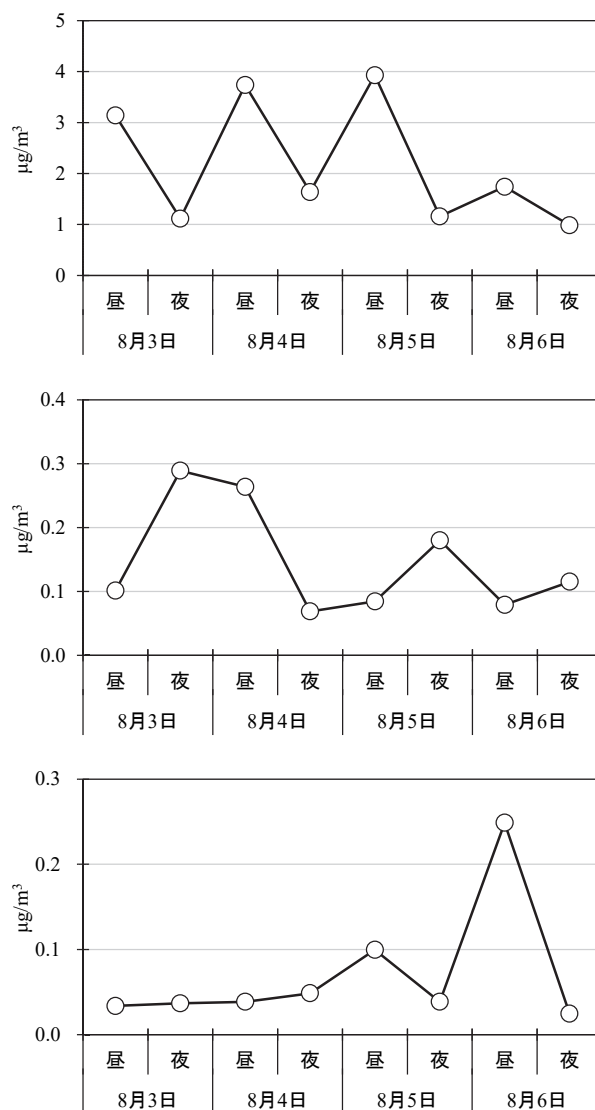


図3 イソブタン (a), *trans*-2-ブテン (b), イソプロピルベンゼン (c) の濃度変動

的に昼間と変わらないが、その他の物質群においてクロロホルムの夜間の平均濃度が昼間の平均濃度の 3.6 倍と高濃度であった。これは 4 日目の夜間の濃度が突出して高く、夜間の平均濃度を引き上げていたためであり、4 日目を除くと昼間の濃度が夜間よりも高かった。夜間の順位ではその他の中でジクロロメタン、フロン 12 の次に濃度が高かった。

2. 大気中 VOC と気象条件に関する考察

大気中 VOC 濃度の時間変化は、気象条件の影響を大きく受ける可能性が考えられる。そのため、風向、風速、日射量と、VOC 測定成分との関係について考察した。8 月 3 日 9 時から 8 月 7 日 9 時までの 1 時間ごとの風速 (m/s) と風向 (16 方位) を図 4a に、日射量 (MJ/m^2) を図 4b に示す。4 日間とも昼間に風速は小さく、夜間の前半に風速が大きい傾向が見られた。また風向に関して、昼間は比較的南から西風が多かったのに対して、夜間は北から東風が多かった。測定地点の南には国道、南西には港湾があり、臨海部には多くの工場が立地している。これらのことから、環状を除く炭素数が 4 から 7 のアルカン類など、昼間の VOC 濃度が夜間に比べて高濃度である成分は、国道を走行する自動車や臨海部の工場、船舶等からの影響を強く受けている可能性や、夜間に比べて VOC の拡散が起こりづらいため濃度が高くなった可能性が考えられる。また、芳香族炭化水素類同士で強い相関を示した成分について、昼間に関しては、風向、風速ともに 4 日間で大きな差異はないため、3、4 日目の昼間に発生源の排出量が増加し高濃度となった可能性が考えられる。

続いて、測定成分と日射量との関係について考察した。昼間は夜間よりも日射量が大きいため、昼間の方が夜間と比較して大気中で反応が進行しやすい気象条件であったと考えられる (図 4b)。二重結合を有するため大気中での反応の影響を受けやすいと考えられるアルケン類について見ると、おおむね夜間の方が昼間よりも高い濃度変動を示す成分が多く見られた。これらの成分は大気中での反応の影響を強く受けている可能性が考えられる。また、同じく二重結合を有する植物起源の 3 成分については、 β -ピネンが昼と夜で同程度、 α -ピネン、2-メチル-1,3-ブタジエンは昼間のほうが高濃度であった。これは、植物からの VOC の放出が日射の強さとも関係し、日射量が強くと植物から放出される VOC が増加することが要因と考えられる。大気中における反応との関係の考察を深めるた

めには、VOC の排出の日内変動など、その排出の実態を把握することが、今後の課題として挙げられる。

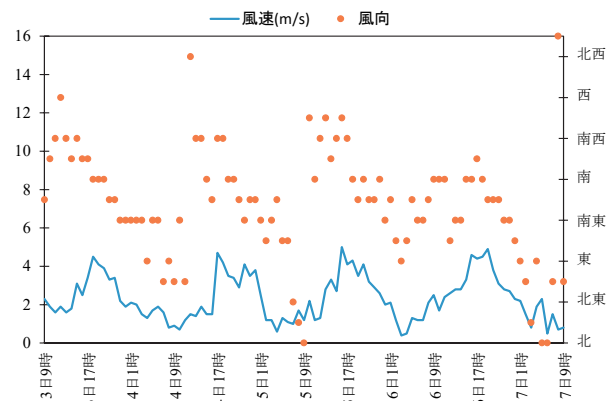


図 4a 名古屋地方気象台における風速と風向の時間変化

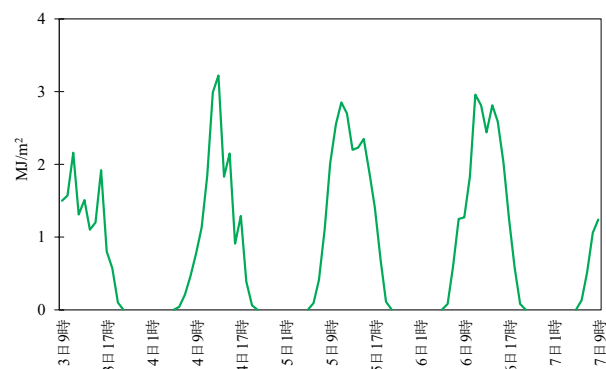


図 4b 名古屋地方気象台における日射量の時間変化

表 2 各測定成分における昼間、夜間および観測期間全体における平均濃度と測定検出下限値

					(μg/m ³)				
物質名	昼間平均	夜間平均	全平均	検出下限値	物質名	昼間平均	夜間平均	全平均	検出下限値
Alkane	28	12	20		Biogenic	0.48	0.35	0.41	
Isobutane	3.1	1.2	2.2	0.0076	α-Pinene	0.25	0.18	0.22	0.0036
n-Butane	5.5	2.4	3.9	0.011	β-Pinene	0.054	0.052	0.053	0.018
Isopentane	5.5	1.7	3.6	0.047	2-Methyl-1,3-butadiene	0.17	0.12	0.15	0.010
n-Pentane	2.9	1.3	2.1	0.18	Others	19	14	16	
2,2-Dimethylbutane	0.19	0.11	0.15	0.019	Freon12	3.6	2.6	3.1	0.0060
Cyclopentane	0.69	0.13	0.41	0.021	Chloromethane	1.7	1.3	1.5	0.0083
2,3-Dimethylbutane	0.66	0.30	0.48	0.014	Freon114	0.12	0.094	0.11	0.0088
2-Methylpentane	0.67	0.30	0.48	0.013	Chloroethene	0.010	0.0046	0.0074	0.0069
3-Methylpentane	0.66	0.28	0.47	0.0084	Bromomethane	0.078	0.041	0.060	0.045
n-Hexane	1.7	1.1	1.4	0.065	Chloroethane	0.10	0.10	0.10	0.030
Methylcyclopentane	0.75	0.75	0.75	0.021	Freon11	1.8	1.3	1.6	0.023
2,4-Dimethylpentane	0.046	0.015	0.031	0.0055	Acrylonitrile	0.056	0.021	0.038	0.020
Cyclohexane	0.49	0.28	0.38	0.013	1,1-Dichloroethene	0.012	0.0089	0.010	0.0057
2-Methylhexane	0.14	0.062	0.10	0.0051	Dichloromethane	7.2	2.8	5.0	0.027
2,3-Dimethylpentane	0.057	0.020	0.038	0.010	3-chloro-1-Propene	0.084	0.026	0.055	0.016
3-Methylhexane	0.20	0.13	0.16	0.0063	Freon113	0.66	0.49	0.58	0.030
2,2,4-Trimethylpentane	0.51	0.16	0.34	0.034	1,1-Dichloroethane	0.0035	0.0012	0.0023	0.0071
n-Heptane	0.33	0.26	0.29	0.0087	cis-1,2-Dichloroethene	0.052	0.010	0.031	0.011
Methylcyclohexane	0.73	0.24	0.49	0.0047	Chloroform	0.61	2.2	1.4	0.010
2,3,4-Trimethylpentane	0.043	0.034	0.038	0.0052	1,2-Dichloroethane	0.19	0.10	0.15	0.025
2-Methylheptane	0.050	0.030	0.040	0.0038	1,1,1-Trichloroethane	0.013	0.019	0.016	0.016
3-Methylheptane	0.047	0.023	0.035	0.0044	Tetrachloromethane	0.66	0.48	0.57	0.025
n-Octane	0.16	0.11	0.13	0.0068	1,2-Dichloropropane	0.041	0.025	0.033	0.011
n-Nonane	0.67	0.29	0.48	0.0092	Trichloroethene	0.21	0.49	0.35	0.0057
n-Decane	1.5	0.56	1.0	0.0057	cis-1,3-Dichloropropene	0.084	0.20	0.14	0.013
n-Undecane	0.50	0.44	0.47	0.0053	trans-1,3-Dichloropropene	0.045	0.15	0.10	0.0070
Alkene	3.0	3.0	3.0		1,1,2-Trichloroethane	0.029	0.081	0.055	0.015
trans-2-Butene	0.13	0.16	0.15	0.028	1,2-Dibromoethane	0.011	0.0052	0.0080	0.0085
1-Butene	2.0	1.9	2.0	0.010	Tetrachloroethene	1.0	0.39	0.71	0.013
cis-2-Butene	0.17	0.19	0.18	0.032	Chlorobenzene	0.067	0.037	0.052	0.0071
1-Pentene	0.27	0.36	0.31	0.039	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.038	0.16	0.10	0.0082
trans-2-Pentene	0.11	0.12	0.11	0.016	m-Dichlorobenzene	0.038	0.0058	0.022	0.010
cis-2-Pentene	0.058	0.063	0.060	0.010	p-Dichlorobenzene	0.26	0.36	0.31	0.0067
2-Methyl-1-pentene	0.17	0.12	0.14	0.024	o-Dichlorobenzene	0.019	0.0057	0.013	0.017
1,3-Butadiene	0.040	0.045	0.042	0.015	1,2,4-Trichlorobenzene	0.0066	0.00038	0.0035	0.071
Aromatic	20	8.4	14		Hexachloro-1,3-butadiene	0.0072	0.0029	0.0051	0.078
Benzene	1.0	0.36	0.69	0.0041	Benzylchloride	0.066	0.12	0.093	0.019
Toluene	9.7	4.2	6.9	0.0038					
Ethylbenzene	1.8	0.92	1.4	0.0037					
m+p-Xylene	0.50	0.29	0.40	0.0016					
Styrene	0.060	0.031	0.045	0.0026					
o-Xylene	0.37	0.19	0.28	0.0036					
Isopropylbenzene	0.11	0.037	0.071	0.0022					
n-Propylbenzene	0.39	0.13	0.26	0.0051					
m+p-Ethyltoluene	1.9	0.56	1.2	0.0025					
1,3,5-Trimethylbenzene	0.54	0.18	0.36	0.0044					
o-Ethyltoluene	0.61	0.21	0.41	0.0061					
1,2,4-Trimethylbenzene	2.8	0.92	1.8	0.12					
1,2,3-Trimethylbenzene	0.43	0.23	0.33	0.0035					
m-Diethylbenzene	0.067	0.033	0.050	0.0077					
p-Diethylbenzene	0.15	0.093	0.12	0.0067					

ま と め

大気中 VOC の測定対象計 85 成分について、名古屋市南区で昼夜観測を行った。昼間の測定成分の積み上げ濃度は、4 日間すべてで同日の夜間に比べて大きかった。また、アルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素類、植物類、その他の 5 つの物質群に分類したところ、昼夜別の濃度構成比は、昼夜ともにアルカン類、芳香族炭化水素類の割合が高く、アルケン類の割合は 2 日目を除き、夜が昼よりも大きかった。昼間は日射量が大きく、大気中での反応が促進される状況であったことから、アルケン類の多くは昼間に大気中での反応を受け分解した可能性が考えられた。

本研究の解析結果は、非常に限られた試料数によるものである。夏、夏の測定数を増やし、今回得られた傾向を確かめる必要がある。また、他の季節についても観測を行い、季節による傾向の違いなどを把握する必要がある。それらの結果を積み上げ、大気中における分解の影響や、VOC の排出の日内変動など、大気中 VOC 濃度の実態を把握することが、今後の課題として挙げられる。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル，平成 31 年 3 月
- 2) 福崎ら：大気環境学会誌，2020 年 55 巻 2 号 92-99