

名古屋市における夏季の揮発性有機化合物の高時間分解能観測

上田 真久

Highly Time-Resolved Observations of Volatile Organic Compounds in Nagoya City during Summer.

Maku Ueda

本研究では、大気中の VOC81 成分について、名古屋市南区で高時間分解能観測を実施した。観測の結果、VOC 濃度は観測した 5 日間のうち 3 日間で 13-15 時に高くなり、いずれもアルカン類によるものであった。これらの時間帯には南～南西の風が卓越しており、港湾部の工業地域からの影響が示唆された。芳香族炭化水素類も同様に南～南西風時に高濃度となる傾向がみられた。日内変動では、アルカン類および芳香族炭化水素類の濃度が日中 (9-15 時頃) に上昇し、夜間に減少する傾向を示した。主要成分は *n*-Butane, Isopentane, Isobutane, *n*-Pentane, Toluene, Xylene 類であり、人為起源排出に由来することが示唆された。また、VOC 組成比は時間帯により変動し、アルカン類と芳香族炭化水素類が常に全体の約 47-83% を占め、夜間から翌朝にかけて割合が増加する傾向が確認された。

はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、大気中のオゾン (O₃) やパーオキシアセチルナイトレート (PAN) などの酸化力が強い物質の総称であり、その大部分がオゾンである¹⁾。これらは大気中の揮発性有機化合物 (VOC) と窒素酸化物 (NO_x) の混合系に太陽光 (特に紫外線) が照射することにより反応して生成する²⁾。Ox が高濃度になると、呼吸器系などに健康影響を及ぼすだけでなく、植物の成長にも悪影響を与えている³⁾。名古屋市では 1996-2024 年度まで、Ox の環境基準を達成できていない状況³⁻⁶⁾が続いており、このことから Ox 対策は急務である。

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⁷⁾を実施しており、現在は優先取組物質として VOC11 成分を対象に、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および分析を行っている。しかしながら、これまで行ってきた 24 時間サンプリングでは、Ox 生成に関与する昼間の VOC 濃度や成分組成の変動が把握できないため、Ox との関係性を明らかにすることが困難である。

以前の研究⁸⁾では、名古屋市において夏季の VOC 昼夜観測 (昼間: 9-17 時, 夜間: 17 時-翌 9 時) を実施

し、大気中 VOC 濃度の合計が昼間の方が夜間よりも大きいこと、また昼夜別の濃度構成比では、昼夜ともにアルカン類および芳香族炭化水素類の割合が高いことが明らかとなった。本研究では、光化学反応が活発に起こる昼間に焦点を当て、前報の昼夜観測よりも短い時間間隔で昼間の観測を行うことにより、高時間分解能で VOC 濃度および成分組成の日内変動を把握することを試みた。



図 1 調査地点

方法

1. VOC調査地点

調査地点は、愛知県名古屋市の南部に位置し、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(名古屋市南区豊田5丁目16-8, 図1の星印)の屋上とした。調査地の南西(名古屋市港区)には港湾があり、臨海部には多くの工場が立地している。なお図1の名古屋地方気象台と白水小学校に関しては後述する。

2. 試料採取および分析方法

分析対象物質は表1に示したアルカン類25成分、アルケン類7成分、芳香族炭化水素類15成分、植物類2成分、その他32成分(計81成分, 2,3-Dimethylbutaneと2-Methylpentane, *m*-Xyleneと*p*-Xylene, *m*-Ethyltolueneと*p*-Ethyltolueneは分離できないため、それぞれ合計濃度とした)である。調査は2023年7月24

日9時から2023年7月28日17時の期間において実施し、9時から17時までは2時間間隔で計4試料を採取し、17時から翌日9時までの16時間を1試料として採取した。なお試料採取および測定は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」⁹⁾に準じて行った。加熱洗浄済みの減圧したシリカコーティングキャニスターにマスフローコントローラを取り付けて大気を採取した。採取流量について、2時間採取時は約19.80 mL/min、夜間の16時間採取時は約4.03 mL/minとした。大気採取後のキャニスターは加湿したN₂ガスで加圧希釈後、大気濃縮器付きガスクロマトグラフ質量分析計(ジューエルサイエンス製CC2100-Agilent製7890/5975)にて表2で示した条件で測定を行った。標準ガスは、PAMS(住友精化製58成分)とHAPs(住友精化製44成分)の混合ガスを原ガスとして希釈調製した。内部標準物質として、トルエン-*d*₈(高千穂化学製)を使用した。また検出下限値は、検量線作成時の最低濃度の標準ガスを5回以上測定した標準偏差の3倍とした。

表1 各測定成分とその分類

Group	Substance	Group	Substance	Group	Substance
Alkane	Isobutane	Alkene	<i>trans</i> -2-Butene	Others	Freon12
	<i>n</i> -Butane		1-Butene		Chloromethane
	Isopentane		<i>cis</i> -2-Butene		Freon114
	<i>n</i> -Pentane		<i>trans</i> -2-Pentene		Chloroethene
	2,2-Dimethylbutane		<i>cis</i> -2-Pentene		Bromomethane
	Cyclopentane		2-Methyl-1-pentene		Chloroethane
	2,3-Dimethylbutane + 2-Methylpentane		1,3-Butadiene		Freon11
	3-Methylpentane	Aromatic	Benzene		Acrylonitrile
	<i>n</i> -Hexane		Toluene		1,1-Dichloroethene
	Methylcyclopentane		Ethylbenzene		Dichloromethane
	2,4-Dimethylpentane		<i>m</i> + <i>p</i> -Xylene		Freon113
	Cyclohexane		Styrene		1,1-Dichloroethane
	2-Methylhexane		<i>o</i> -Xylene		<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene
	2,3-Dimethylpentane		Isopropylbenzene		Chloroform
	3-Methylhexane		<i>n</i> -Propylbenzene		1,2-Dichloroethane
	2,2,4-Trimethylpentane		<i>m</i> + <i>p</i> -Ethyltoluene		1,1,1-Trichloroethane
	<i>n</i> -Heptane		1,3,5-Trimethylbenzene		Tetrachloromethane
	Methylcyclohexane	<i>o</i> -Ethyltoluene	1,2-Dichloropropane		
	2,3,4-Trimethylpentane	1,2,4-Trimethylbenzene	Trichloroethene		
	2-Methylheptane	1,2,3-Trimethylbenzene	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene		
3-Methylheptane	<i>m</i> -Diethylbenzene	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene			
<i>n</i> -Octane	<i>p</i> -Diethylbenzene	1,1,2-Trichloroethane			
<i>n</i> -Nonane	Biogenic	β -Pinene	1,2-Dibromoethane		
<i>n</i> -Decane		2-Methyl-1,3-butadiene	Tetrachloroethene		
<i>n</i> -Undecane			Chlorobenzene		
			1,1,2,2-Tetrachloroethane		
			<i>m</i> -Dichlorobenzene		
			<i>p</i> -Dichlorobenzene		
			<i>o</i> -Dichlorobenzene		
			1,2,4-Trichlorobenzene		
			Hexachloro-1,3-butadiene		
			Benzylchloride		

3. 常時監視データおよび気象データ

解析においては、調査期間中の O_x , NO_x , NO_2 , NO 濃度の値は、調査地点に最も近い大気汚染常時監視局である白水小学校 (名古屋市南区松下町、図1の三角印) の1時間値データを用いた。 PO (ポテンシャルオゾン) は NO で消失する前の O_3 を意味し、 $PO = O_x + NO_2 - 0.1 \times (NO_2 + NO)^{10}$ より算出した。なお、現在 O_x 濃度の常時監視においては紫外線吸収法により O_3 濃

度の測定を行っているが、本稿では O_x として取り扱う。また、調査期間中の風速、風向、日射量の値は、気象庁 HP¹⁾ より入手し、名古屋地方気象台 (千種区日和町2丁目18、図1の丸印) の1時間値データを用いた (図2)。調査期間中の降水量は0であった。

表2 GC/MS の測定条件

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

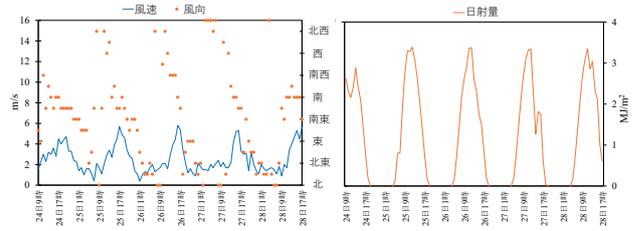


図2 調査期間中の風速および風向, 日射量

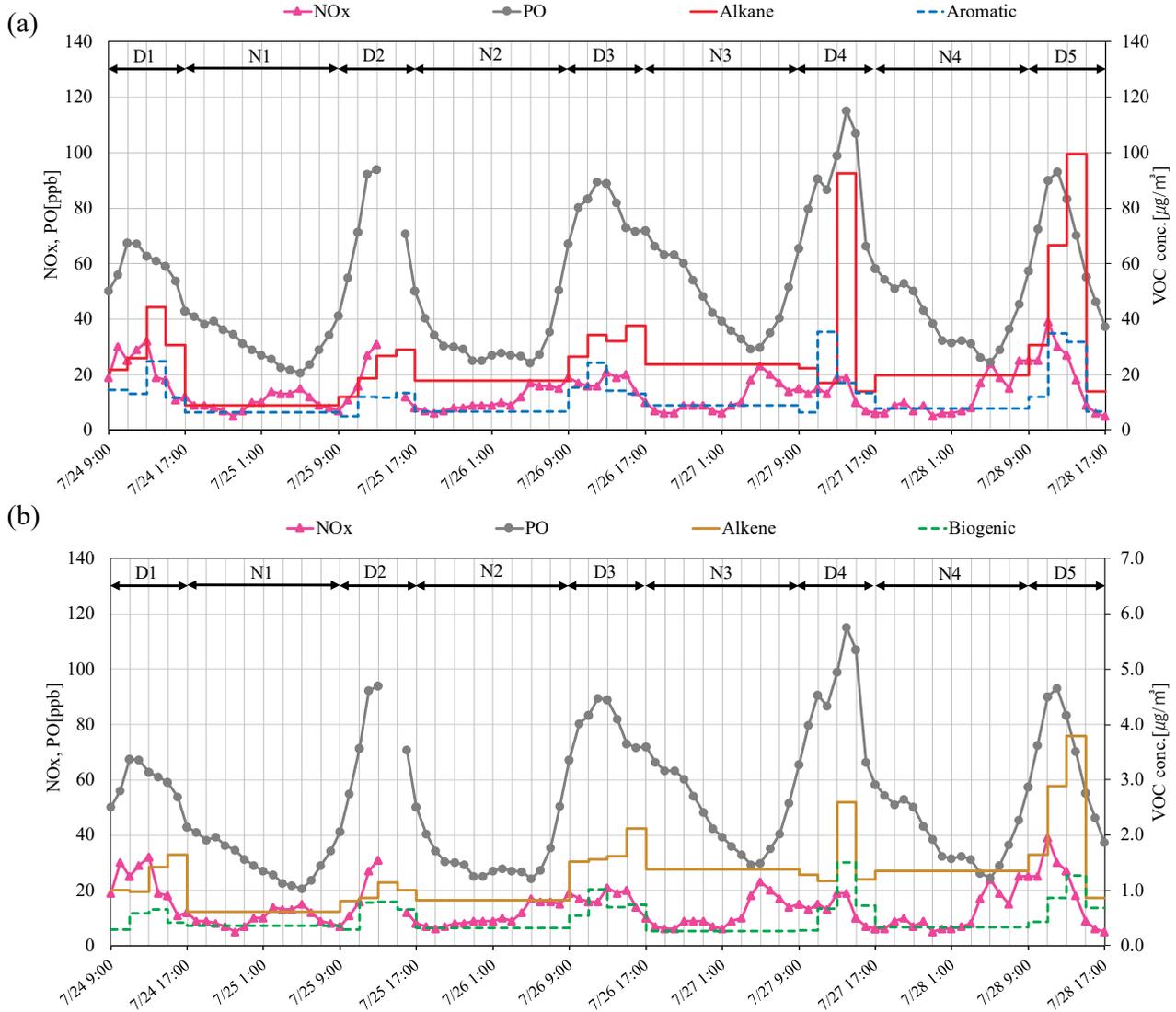


図3 (a) NO_x , PO , アルカン類, 芳香族炭化水素類の濃度変動 (b) NO_x , PO , アルケン類, 植物類の濃度変動

結果と考察

1. VOC大気中濃度の変動について

NO_x, PO, アルカン類, 芳香族炭化水素類の濃度変動および NO_x, PO, アルケン類, 植物類の濃度変動をそれぞれ図3に示した. ここで示したグループ別 VOC 濃度は, 化学構造等によって分類したグループ (表1) に属する成分濃度の和である (検出下限値未満の成分濃度は0とした). 採取試料は24日の日中(9-17時)をD1(D1₉₋₁₁-D1₁₅₋₁₇), 24日夜間(17-翌9時)をN1, 25日の日中をD2(D2₉₋₁₁-D2₁₅₋₁₇)というような記号を付した(それぞれの記号の下付きの数字は採取開始と終了の時刻を示す).

図3よりVOC濃度が特に高くなったのは, D5₁₃₋₁₅(100 μg/m³), D4₁₃₋₁₅(92.5 μg/m³), D5₁₁₋₁₃(66.6 μg/m³), D1₁₃₋₁₅(44.3 μg/m³), D3₁₅₋₁₇(37.5 μg/m³)であり, いずれもアルカン類の濃度であった. 上記の時間帯では南～南西の風が卓越していた. 以前の研究⁸⁾において, 名古屋市内では夏季の日中に南～南西方向の風が多く, 港湾部の工業地域からの影響によって日中のVOC濃度が上昇することが示唆されており, 今回の事象はこのことに一致している. また芳香族炭化水素類に関して, 高濃度となったのは, D4₁₁₋₁₃(35.3 μg/m³), D5₁₁₋₁₃(34.9 μg/m³), D5₁₃₋₁₅(31.8 μg/m³), D1₁₃₋₁₅(24.7 μg/m³), D3₁₁₋₁₃(24.2 μg/m³)であり, D4₁₁₋₁₃以外のすべての時間帯で南～南西の風が卓越していた.

日内変動に着目すると, 図3に示すように, アルカン類の濃度は24日および28日において9-11時から13-15時にかけて上昇し, そこから夜間にかけて減少する傾向が見られた. 個別成分別にみると, 同様の変動を示した成分のうち, 24日では*n*-Butane および Isopentane が, 28日では Isobutane, *n*-Butane, Isopentane, *n*-Pentane が比較的高濃度で観測された. また日中の芳香族炭化水素類の濃度についても, 26日および27日, 28日において9-11時から11-13時にかけて上昇し, そこから夜間にかけて減少する傾向が見られた. 個別成分別にみると, 主要成分は Toluene, *m*+*p*-Xylene および *o*-Xylene であり, これらも同様の変動傾向を示した. 上記のアルカン類および芳香族炭化水素類の主要成分は燃料や塗料溶剤等の人為排出源に由来することが知られており¹²⁾, 日中の経済活動に伴うVOC排出量の増加が, アルカン類および芳香族炭化水素類の濃度の日内変動の一因となった可能性が示唆される.

また, POに関しては, D1はD2-D5と比較して低い

値を示した. これは, D1における日射量が少なく(図2), 光化学オキシダントの生成があまり活発でなかったことが一因と考えられる.

2. VOCの濃度組成比

成分群別のVOCの濃度組成比を図4に示す. 組成比の割合は時間帯によって異なるが, 昼夜ともにアルカン類, 芳香族炭化水素類が高くなる傾向が見られ, この2つの成分群で各時間帯の組成比全体の約47-83%を占めていた. また, 26日, 27日, 28日では前日の夜間～11-13時の時間帯(例えばN2-D3₁₁₋₁₃)において, アルカン類と芳香族炭化水素類の割合が高くなっていく傾向が見られた. これは, 発生源からの排出量の変化や成分ごとの大気中における反応性の違いが要因となった可能性が考えられるが, 今後より詳細な解析が必要である.

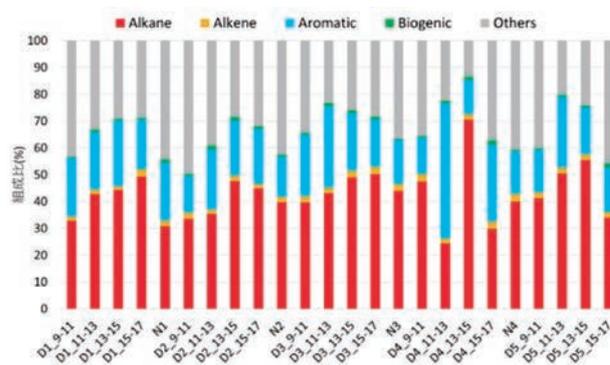


図4 アルカン類, アルケン類, 芳香族炭化水素類, 植物類, その他の組成比

まとめ

本研究では, 大気中のVOC81成分について, 名古屋市南区で高時間分解能観測を行った. VOC濃度が特に高くなった時間帯はD5₁₃₋₁₅, D4₁₃₋₁₅, D5₁₁₋₁₃, D1₁₃₋₁₅, D3₁₅₋₁₇であり, いずれもアルカン類によるものであった. これらの時間帯には南～南西の風が卓越しており, 港湾部の工業地域からの影響による濃度上昇が示唆された. 芳香族炭化水素類についても, 同様に南～南西風時に高濃度となる傾向がみられた. また, 日内変動に着目すると, アルカン類および芳香族炭化水素類の濃度はいずれも日中(9-15時頃)に上昇し, 夜間にかけて減少する傾向を示した.

個別成分では, アルカン類では*n*-Butane, Isopentane, Isobutane, *n*-Pentaneが, 芳香族炭化水素類ではToluene, *m*+*p*-Xylene, *o*-Xyleneが主要成分として同様の変動を

示した。これらの成分はいずれも燃料や塗料溶剤等の人為起源物質であることから、日中の経済活動に伴う排出量増加が VOC 濃度上昇の一因となった可能性が示唆された。

また、VOC の成分組成比は時間帯によって変動するものの、アルカン類、芳香族炭化水素類の2成分群が常に全体の約 47-83%を占めており、特に夜間から翌日午前にかけてアルカン類および芳香族炭化水素類の割合が増加する傾向が観測された。これは、発生源からの排出量の変化や成分ごとの大気中反応性の違いを反映していると考えられる。しかし、この点については、より詳細な検討が必要である。今後は、VOC の排出源の特定、季節変動の把握、さらに長期的な観測データとの比較を通じて、VOC の挙動に関する理解を一層深めていく必要がある。

12) 坂本 祥一, 熊谷 貴美代, 田子 博: 22 年 6 月の光化学オキシダント高濃度事象における群馬県の揮発性有機化合物濃度の日内変動, 大気環境学会誌, 58, 99-108 (2023)

文 献

- 1) <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf> (2025.8.5 アクセス)
- 2) <https://www.pref.kanagawa.jp/documents/3463/kawasa-kisi2.pdf> (2025.11.28 アクセス)
- 3) https://www.city.nagoya.jp/_res/projects/default_project/_page_001/008/725/r6_shiryouhen1.pdf (2025.8.5 アクセス)
- 4) 名古屋市環境局: 平成 28 年度大気汚染常時監視結果, 平成 29 年 6 月
- 5) 名古屋市環境局: 平成 18 年度大気環境調査報告書, 平成 19 年 12 月
- 6) 名古屋市環境局: 平成 14 年度大気環境調査報告書, 平成 16 年 2 月
- 7) <https://www.city.nagoya.jp/shisei/keikaku/1008387/1008424/1008656/1008715/1008719/1034183/index.html> (2025.8.5 アクセス)
- 8) 上田 真久, 池盛 文数: 名古屋市にける揮発性有機化合物の昼夜観測, 名古屋市環境科学調査センター年報, 10, 30-35 (2021)
- 9) <https://www.env.go.jp/content/900402505.pdf> (2025.8.5 アクセス)
- 10) 武 直子, 板野 泰之, 山神 真紀子, 大原 利眞: ポテンシャルオゾンを用いた Ox の異常値スクリーニング方法の検討, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 45, 264-270 (2010)
- 11) <https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php> (2025.8.5 アクセス)

