

炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について (Ⅲ)

Relationship Between the Concentration of Hydrocarbons and the Rising Concentration of Photochemical Oxidants (III)

本田 雄一
Yuichi HONDA

要 旨

平成23年度から約3年間にわたって、県下4地点における環境大気中の炭化水素類濃度と、光化学オキシダント濃度上昇の関係について調査した。

調査地点の環境大気中の炭化水素類のうち、光化学オキシダント濃度上昇のリスクが高い物質はエチルベンゼン、キシレン類、トルエン、β-ピネン、プロピレンであった。エチルベンゼンとキシレン類はよく似た挙動を示し、植物由来と考えられるβ-ピネンを含め、温暖期に濃度が高まりやすく、光化学オキシダント濃度上昇のリスクが高い成分と考えられた。トルエンは一定の傾向がなく、温暖期だけでなく寒冷期にも濃度が高くなることもあり、プロピレンは調査期間を通じてほぼ一定であった。

これらの炭化水素類が、光化学オキシダント濃度の上昇に明確に寄与しているという関係性は認められなかったが、炭化水素類の光化学オキシダント生成能が高いときには、日中の光化学オキシダントの増加量が大きく、ある程度の助長作用があるものと思われる。

炭化水素類をはじめとする揮発性有機化合物は、光化学オキシダントの生成を助長するだけでなく、PM2.5の原因となっていることが指摘されている。また、本県を含む瀬戸内海沿岸地域は太平洋ベルトの一部であり揮発性有機化合物の排出量が多く、これらのリスク低減には今後とも排出削減などの対策を進めていくことが必要と思われる。

キーワード：光化学オキシダント 炭化水素類

I はじめに

平成23年度から、光化学オキシダント濃度上昇の原因と考えられている物質のうち、本県の大気中濃度の状況があまり把握できていなかった炭化水素類について調査を行ってきた。

これまでの調査では、調査地点の大気中の主要な成分はキシレン類、エチルベンゼン、トルエン、β-ピネンで、光化学オキシダント生成能で重み付けした場合、キシレン類、トルエン、エチルベンゼン、プロピレン、β-ピネンの5種類が全体の8割を占めていることがわかった¹⁾²⁾。このうち、キシレン類とエチルベンゼン、β-ピネンは温暖期に濃度が高まりやすい傾向があった。トルエンには一定の傾向が見られず、寒冷期でも濃度が高くなるといった傾向が見られた。

また、光化学オキシダント濃度との関係については、僅かながら濃度上昇への寄与が認められるようであったが、判断に十分なデータは得られなかった。

そこで、今年度も引き続き県下4地点の環境大気中の炭化水素類濃度を調査し、光化学オキシダント濃度上昇への寄与等について調査した。

II 材料および方法

1 採取地点及び分析方法

環境大気試料の採取地点及び分析方法はこれまでの報告¹⁾²⁾と同様とし、坂出市役所局、丸亀市役所局、直島町役場局、瀬居島局の4地点でパッシブキャニスターサンプラー（流量固定型 3.0ml/min）を用いて約24時間連続吸引した試料を超高純度窒素ガスで200kPaに加圧して保存し、大気濃縮導入装置付きGC-MSで一斉分析を行った。

2 採取期間

1年を通じた季節変動については、毎月実施している有害大気汚染物質のモニタリング調査で採取した試料を用いて調査した。日変動の調査には、坂出市役所局において平成25年の4月から9月にかけて約1か月間隔で4日間連続して採取した試料を用いた。

III 結果

1 環境大気中の炭化水素類濃度について

これまで調査した各月の環境大気試料の分析結果を、

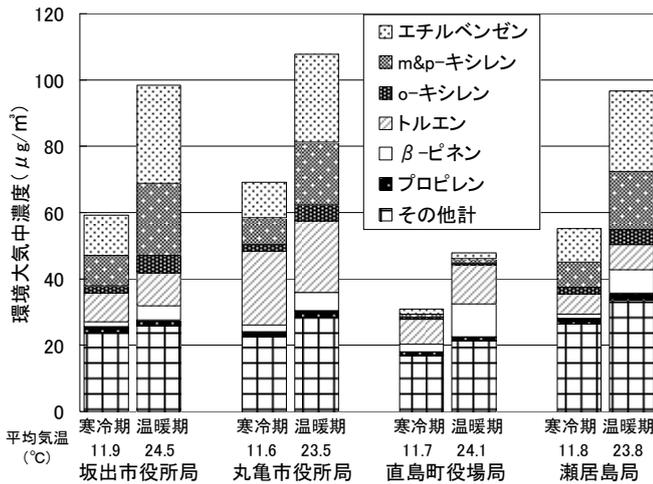


図1 各地点の炭化水素類の成分組成と寒暖差の影響

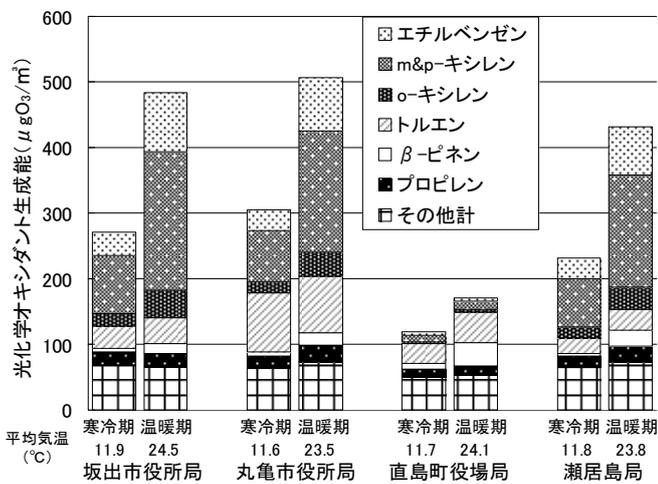


図2 光化学オキシダント生成能から見た成分組成

光化学オキシダントが高まりやすい温暖期（5～9月採取分）と、寒冷期（10～4月採取分）に分けた濃度組成の平均値を図1に、MIR値³⁾を乗じて光化学オキシダント生成能で表したものを図2に示す。

温暖期の炭化水素濃度は、寒冷期の1.5～1.7倍、光化学オキシダント生成能に換算した値では1.4～1.9倍となっており、温暖期の光化学オキシダント濃度上昇リスクが高かった。

主要成分のうち、特に濃度変化が大きかったのは、温暖期に濃度が高まりやすい傾向が見られていたエチルベンゼン、キシレン類、β-ピネンであった。これに対してトルエンとプロピレンは、気温による影響をあまり受けていないようであった。

主要な炭化水素類の濃度について、各調査地点における約3年間の濃度推移を図3に示す。

これまでの調査結果と同様に、エチルベンゼン、キシ

レン類、β-ピネンは温暖期に濃度が高まり、寒冷期には低下する傾向が見られたが、平成25年の7月頃からほとんどの成分濃度が低くなっており、この年の夏に限っては猛暑であったにもかかわらず、低く推移していた。

一方、トルエンについては平成25年7～10月頃にやや低く推移している時期はあったが、概ねこれまでと同様な濃度水準で上昇と低下を繰り返していた。

調査地点が近い坂出市役所局と瀬居島局の傾向はよく似ていた。丸亀市役所局は他の地点と比べてトルエン濃度が高く、その挙動は気温の影響をあまり受けていないように見えた。直島町役場局はトルエン濃度がランダムに高くなるとともに、β-ピネンが温暖期に高くなるが、他の成分濃度は低く推移していた。

2 坂出市役所局における主要成分の日変動について

坂出市役所局において、約1か月間隔で4月から9月に4日間連続して採取した環境大気試料中の主要な炭化水素類濃度の推移を図4に示す。

4月4日に多くの成分で一時的な濃度上昇があり、図3の季節変動の調査結果を考慮すると、この高い状況が5月上旬まで続いていたと考えられる。その後、気温は高くなっているにもかかわらず濃度は低下した状態で推移していた。

6月以降の状況では、エチルベンゼンとキシレン類は、低い状態で気温の変化にあわせて変動しているようであった。日々の変動もそれほど大きなものではなかった。

β-ピネンについては、6月は他の成分と同じような挙動を示していたが、7月以降は非常に低い濃度で推移していた。

トルエンについては、昨年調査した丸亀市役所局と比べて濃度が低かったこともあり、4～5月以外では日々の変動は小さいものであった。また、その挙動はエチルベンゼンやキシレン類に近いものであった。

プロピレンについては4～5月に緩やかな増減があるが、概ね平坦に推移しており、日変動もほとんど見られなかった。なお、8月13日は、原因不明の異常値が観測されたため欠測とした。

3 光化学オキシダント濃度との関係について

炭化水素類の光化学オキシダント生成への寄与程度を評価するため、各物質の濃度にMIR値で重み付けした光

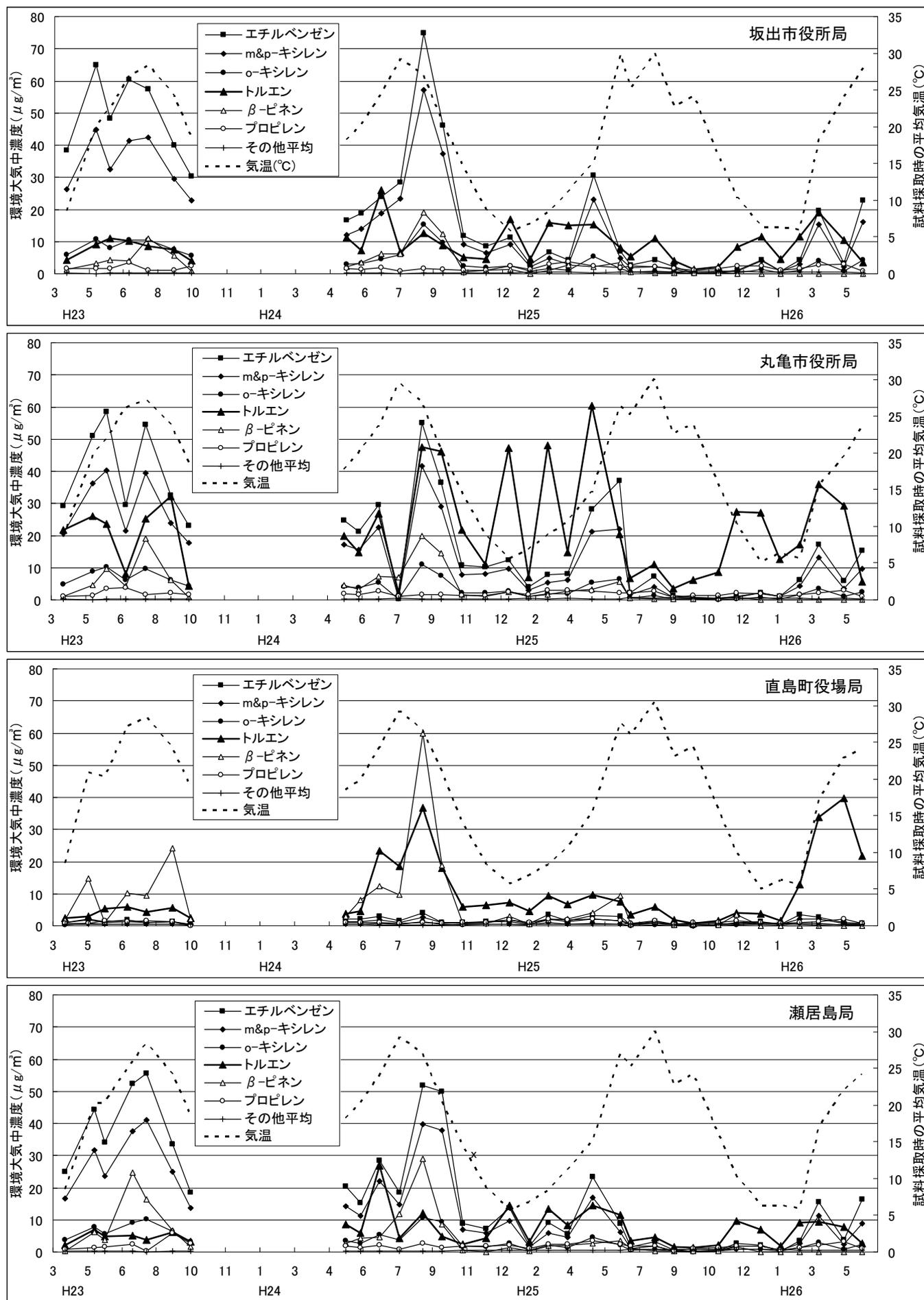


図3 炭化水素類濃度の季節変動

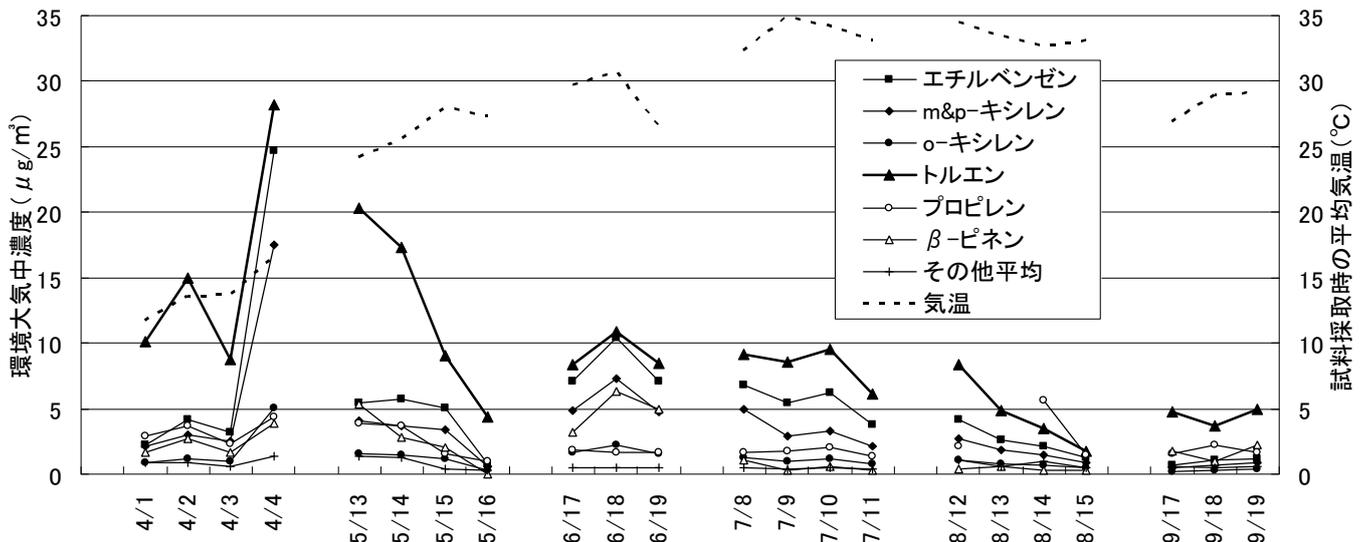


図4 坂出市役所局における炭化水素類濃度の日変動

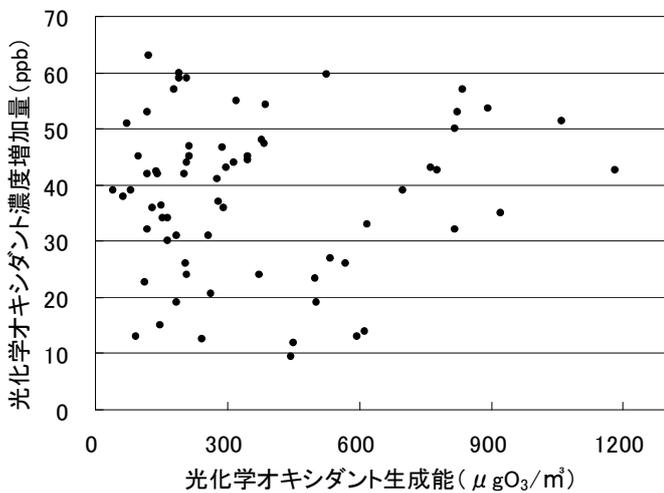


図5 光化学オキシダント生成能と光化学オキシダント濃度増加量の関係

化学オキシダント生成能の値と光化学オキシダント濃度増加量の関係を図5に示す。光化学オキシダント濃度増加量は、光化学オキシダント濃度が上昇しやすい4月下旬から10月上旬までの期間で、薄曇り以上の日射量があった日について、その日の最高値から、日の出前の光化学反応が起こっていないときの濃度を引いた値として求めた。

昨年の調査結果と同様に、光化学オキシダント生成能が600 $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ を超えるほとんどの日で、30ppb以上の光化学オキシダントが生成しており、濃度上昇の助長を裏付けるような傾向が見られた。

しかし、光化学オキシダント生成能が低いときでも、光化学オキシダントが盛んに生成される日も多かった。

IV 考察

1 環境大気中の炭化水素類濃度について

温暖期と寒冷期の濃度差からも、エチルベンゼンとキシレン類、 β -ピネンは気温の影響を受けていることが明らかで、特に温暖期の濃度が高くなることから、光化学オキシダント濃度上昇リスクを高めやすい成分と考えられる。気温が高く、自動測定局の非メタン炭化水素濃度が高い日は、これらの成分濃度が高まっている可能性が高い。

トルエンは一年を通じて濃度が高く、また、濃度変化も不規則なため、濃度の予想が難しい成分である。このため、光化学オキシダントが生成しやすい日にトルエンの高濃度日が重なる場合は、光化学オキシダントのリスクが突然高くなる可能性がある。

プロピレンはMIR値が高いものの、年間を通じて濃度が比較的lowく、その変動も小さい。しかし、常に存在することで光化学オキシダント濃度上昇のリスクを底上げしている成分と考えられる。

3年間の炭化水素類濃度について推移を見てきたが、平成25年の夏の中期以降、エチルベンゼンとキシレン類を中心に炭化水素類濃度が低下しており、排出量の変化が推測される。季節変動のグラフと同じ期間について、坂出市役所局で自動測定した非メタン炭化水素濃度の月平均値の推移を、図6に示す。この値はメタンを除く揮発性有機化合物の総炭素濃度になるため、炭化水素類濃度とは必ずしも一致しないが、平成25年以降から半分程度に濃度が低くなっており、炭化水素濃

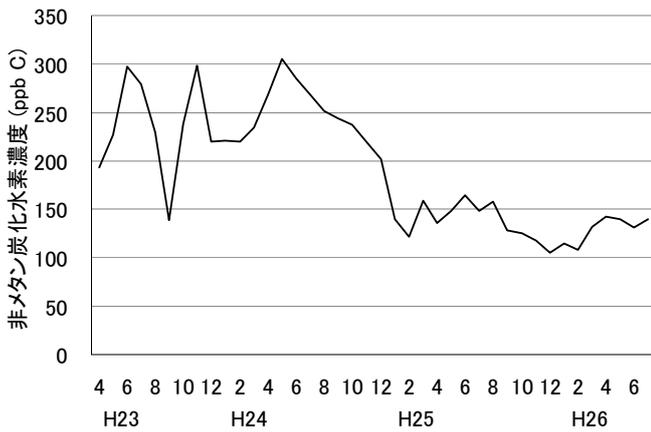


図6 非メタン炭化水素濃度の推移（坂出市役所局）

度と同様の傾向を示していた。

平成 25 年以降の炭化水素類濃度の低下については、発生源での変化だけでなく、夏季の太平洋高気圧からの、炭化水素類をあまり含まない気流の一時的な流入や、降雨が非常に少なかったことによって植物の蒸散が抑えられたことなども主な原因と考えられる。しかしこうした低減要素はあくまで一時的なものと考えられるので、今後、以前の濃度レベルに戻る可能性は高い。

2 坂出市役所局における主要成分の日変動について

4 月の急激な炭化水素類の濃度上昇は気温の上昇に伴うものと思われるが、その後のさらに気温が高い時期や、5 月 13～16 日にかけては気温の上昇とは逆に低下していることから、それ以外の原因も考えられる。また、この大きな濃度変動の後にはそれまでのような夏期の高濃度日は観測されておらず、前年度までとは異なる挙動を示した。

6 月以降の状況については、エチルベンゼンとキシレン類は温暖期にしては濃度が低かったが、気温の変化の影響を受けているような挙動であり、これまでの変動パターンとよく似ているため、一時的に発生量が少なくなったばかりではないかと考えられる。

β -ピネンも気温の影響を受けているようであるが、7、8 月の濃度が特に低くなっていることについては、気温の他の要因として、この時期は非常に高温であったにもかかわらず、降雨がほとんどなかったため植物の蒸散が阻害され、 β -ピネン発散量が低下するなど植物由来成分特有の挙動を示した可能性が考えられる。

トルエンについては、6 月以降はエチルベンゼンやキシレン類の挙動に似ているものの、日々大きく変化し、濃度変化が予測しづらい成分と考えられる。

3 光化学オキシダント濃度との関係について

光化学オキシダント生成能が低い時でも光化学オキシダント濃度増加量が多いこともあり、光化学オキシダントの濃度上昇には今回調査した炭化水素類以外にも多くの要素が関係していると考えられる。

これまでの調査によって検体数が増えてきたこともあり、光化学オキシダント生成能が $600 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ 以上のときには、概ね 30ppb 以上の光化学オキシダントが生成し、その量も増える傾向が確認できた。

ただし、その増加量も最大で 60ppb 弱で、光化学オキシダント生成能が低いときでも同程度の増加量が認められることがあり、炭化水素類以外にも光化学オキシダント量を増加させる因子の存在が示唆された。

V まとめ

平成 23 年度から 3 年間にわたって、香川県内 4 地点で採取した環境大気中の炭化水素類について調査した結果、光化学オキシダント生成能で見た主要成分はエチルベンゼン、キシレン類、トルエン、 β -ピネン、プロピレンの 5 成分であった。

エチルベンゼンとキシレン類は、近年濃度が低下傾向にあるものの未だ高い値であり、温暖期に濃度が高まりやすく、光化学オキシダント濃度上昇のリスクが高い成分であることから、今後とも大気中の濃度に注意しながら、発生源対策等を講じる必要がある。

β -ピネンの濃度は、そのほとんどが植物由来と思われることから、削減対策は困難と思われる。

トルエンは季節変動や日変動が大きく、その挙動が予測し難いが、濃度が高まるときは急激に高くなり、光化学オキシダント生成能を増加させるため、今後とも、その削減対策は必要である。

プロピレンは年間を通じて大きな変動はないが、MIR 値が大きく、常に光化学オキシダント生成能の底上げをしている成分であることから、今後とも削減対策が必要である。

現時点では、これらの炭化水素類は、光化学オキシダントの注意報等を頻繁に発令するほどの濃度上昇に影響を与えてはいないと考えられる。しかし、本県を含め、光化学オキシダント濃度は近年漸増傾向にあり⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾、都市部のヒートアイランド周辺では、原因物質が滞留して、光化学オキシダント濃度上昇を助長している⁸⁾。さらに、これらの炭化水素類は $\text{PM}_{2.5}$ を生成する要因ともなってい

ることから⁹⁾、今後とも炭化水素類の削減対策を講じていく必要がある。

文献

- 1) 本田雄一：炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について（Ⅰ），香川県環境保健研究センター所報，11，45-51，（2012）
- 2) 本田雄一：炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について（Ⅱ），香川県環境保健研究センター所報，12，43-47，（2013）
- 3) William P. L. Carter, THE SAPRC-99 CHEMICAL MECHANISM AND UPDATED VOC REACTIVITY SCALES Revised , 2003, FINAL APPROVAL on September 2, 2010 and regulation became effective on October 2, 2010.
- 4) 倉田学児, 柳千絵, 松岡譲: 光化学オキシダント汚染への東アジアからの越境輸送とローカル排出源の影響の解析, 環境システム計測制御学会, 13 (2・3), 241-244, (2008)
- 5) 大原利眞：広域大気汚染研究をめぐる最近の状況と今後の展望, 日中環境産業, 48 (9), 29-35, (2012)
- 6) 大原利眞：日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, 2007, 国立環境研究所研究報告第195号
- 7) 東京都光化学オキシダント対策検討会：光化学オキシダント対策検討会報告, (2005)
- 8) 飯田信行, 大原利眞：関東地域における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究－ ヒートアイランドが発生したときの影響－, 神奈川県環境科学センター研究報告, 30, 60-65, (2007)
- 9) 独立行政法人国立環境研究所：VOC-揮発性有機化合物による都市大気汚染, 環境儀, 5, 6, (2002)

Abstract

The concentration of hydrocarbons in the environmental atmosphere at 4 spots within the prefecture was investigated for three years from 2011.

In the atmosphere at the investigation spots, the material that are at increased risk of the photochemical oxidants concentration were Xylenes, Ethyl benzene, Toluene, and beta-Pinene. Ethyl benzene and Xylene showed similar behaviors, and including beta-Pinene which is considered to be of plant origin, that the concentration increases in warm-weather seasons. These materials are easy to raise the risk of photochemical oxidants concentration. Toluene did not have any fixed tendencies and its concentration might increase not only in warm-weather seasons but also in cold-weather seasons. Propylene was stable during entire experimental period.

The relationship between these hydrocarbons concentration and increasing photochemical oxidants concentration was not able to be recognized. But when the hydrocarbons oxidant generation potential is high, photochemical oxidants were produced mostly during the daytime. This should mean that the hydrocarbons have some effect to the increase of photochemical oxidants concentrations.

These VOCs, including hydrocarbons, is suggested not only increasing photochemical oxidants but also producing PM2.5. And our prefecture is a part of the industrial area on the Pacific Ocean belt, so a lot of VOCs are discharged in atmosphere. To reducing these environmental pollutions risks, we are continuing our efforts to reduce emission in the future.