

VOC連続測定におけるモニタリング体制の方向性

1 趣旨

- ・ VOCの連続測定は、発生源対策の効果検証を主な目的として行っている。
- ・ その中で連続測定データを活用し、過去に3回、解析調査を実施した。
- ・ 今後、環境基準や政策目標の達成が求められる光化学オキシダント等の改善に向けて、短期的及び中長期的な視点等にたってVOC連続測定モニタリング体制を検討する。

(1) 短期的視点

- ・ 光化学オキシダント生成機構の把握

(2) 中長期的視点

- ・ VOCインベントリの検証、自動車技術革新等の社会状況変化

(3) その他

- ・ VOC測定技術について 等

2 解析調査の内容及び結果

- ・ VOC連続測定の結果等（2011（平成23）年度、2013（平成25）年度及び2014（平成26）年度）を活用して解析調査を実施した。
- ・ 生成機構が解明しきれていない光化学オキシダントとVOC成分との関連性に係る調査内容に絞って概要を示す。

① 2011（平成23）年度調査

【目的】区部のVOC連続測定データを解析し、光化学オキシダント濃度変動要因であるVOCの組成変化を、シミュレーションにより確認する。

- ・ 区部のVOC連続測定データを用い、オゾン生成シミュレーション（ワンボックスモデル、化学反応モデルはCBMIV）を実施
- ・ アルデヒド類や低沸点のVOCは、有害大気汚染物質調査の結果を利用し、関連するVOC成分から推計
- ・ 連続測定より得られた総VOC濃度及びNO_x濃度が同程度で、光化学オキシダント濃度が異なる計算結果が出た時のVOC成分別濃度を把握

結果概要

- ・ m,p-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン等、MIR*が高い物質により光化学オキシダント濃度が影響を受けることが示唆

※単位VOC量(g)が生成しうるオゾン量(g)を示す最大オゾン生成能 (Maximum Incremental Reactivity の略)

②2013（平成25）年度調査

【目的】光化学オキシダント高濃度時の気象条件日を対象に、生成に寄与するVOC成分を確認する。

- ・ 一都六県の光化学オキシダント高濃度時（120 ppb以上）の気象条件日（積算日射量：17 MJ/m²以上、日最高気温：30 °C以上、6～12時の平均風速：4 m/s以下、風向：9～11時に南風）を対象に、光化学オキシダント濃度と連続測定で得られたVOC成分濃度の関係を調査

結果概要

- ・ 高濃度気象条件における各測定局のVOC物質群濃度(MIR換算)と一都六県の光化学オキシダント濃度の関係は、別図1のとおり。
- ・ 大田では、光化学オキシダント濃度の増加に従い、光化学反応性が低いアルカンの濃度増加が顕著
- ・ 一方、江東では芳香族炭化水素濃度が増加する傾向があり

③ 2014（平成26）年度調査

《調査1》

【目的】多摩地域のVOC連続測定データを解析し、多摩地域の光化学オキシダント生成機構の特徴を把握する。

- ・ 多摩地域における光化学オキシダント高濃度時(120 ppb以上)の気象条件日(小金井局で日最高気温30 °C以上、日積算日射量15 MJ/m²以上、58日)を対象に、町田市能ヶ谷局及び東大和市奈良橋局のVOC連続測定データと多摩地域の日最大光化学オキシダント濃度を比較

結果概要

- ・ 多摩地域の光化学オキシダント濃度増加時に濃度が増加したVOC成分は、別表1のとおり（別表1において*が多い物質）
- ・ 多摩地域は、光化学オキシダントの高濃度が夕方に出現する傾向があることから、町田の午前及び午後の結果に注目し、トルエンやキシレンなど増加するVOC成分があることを確認

《調査2》

【目的】環境科学研究所が実施した観測結果を基に、多摩地域の光化学オキシダント生成機構の特徴を把握する。

- ・ VOC連続測定で把握できない物質（アルデヒド類など）も含めた解析を行うため、環境科学研究所（以下「都環研」という。）が町田市能ヶ谷局及び東大和市奈良橋局で実施した「VOC・アルデヒド測定データ（2013(平成25)年度測定)」を基に、光化学オキシダント生成に寄与するVOC成分の解析を

実施

- 東大和の光化学オキシダント濃度が上昇時に、町田と東大和（3時間後）のVOC濃度を比較し、VOC生成のために消費された物質を把握
- VOC成分やNO_xを減少させた場合のオゾン生成シミュレーションも実施（調査手法：2011(平成23)年度と同様）

結果概要

- 光化学オキシダント濃度の増加とは反対に濃度が減少するVOC成分（生成に寄与していると推測される成分）として、トルエン、エタン、メチルエチルケトン、iso-ペンタン、プロパン、n-ペンタンや、MIRが大きいエチレン、キシレン、プロピレン、イソプレンを確認（表1）
一方で、アルデヒド類は増加しており、二次生成によるものと推測（表2）
- オゾン生成シミュレーション結果では、多摩地域においては、VOC成分よりNO_xを減らす方が光化学オキシダント削減に寄与することが示唆（図1）

表1 光化学オキシダント増加時に減少するVOC成分

物質名	MIR	$\Delta \text{VOC} / \Delta \text{O}_x$
Toluene	4.00	-0.044
Ethane	0.28	-0.025
Methylethylketone	1.48	-0.022
Isopentane	1.45	-0.019
Propane	0.49	-0.017
n-Pentane	1.31	-0.010
Ethylene	9.00	-0.010
m+p-Xylene	7.80	-0.010
2-Methylpentane	1.50	-0.009
3-Methylpentane	1.80	-0.006
Propylene	11.66	-0.005
Benzene	0.72	-0.005
Trichloroethylene	0.64	-0.005
Butylacetate	0.83	-0.005
2-Methyl-1,3-butadiene (イソプレン)	10.61	-0.003

注) 都環研測定データを使用

表2 光化学オキシダント増加とともに増加する成分

物質名	MIR	$\Delta \text{VOC} / \Delta \text{O}_x$
Formaldehyde	9.46	0.037
Acetaldehyde	6.54	0.024

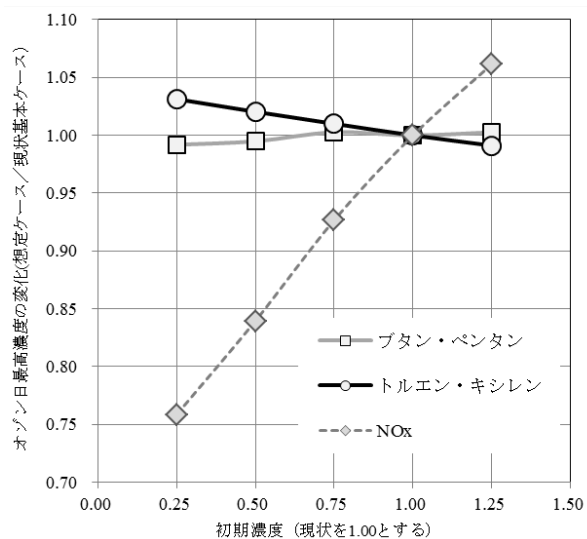


図1 VOC及びNO_x濃度を増減させた時のシミュレーション結果

④ 2017（平成29）年度調査（都環研調査）

【目的】東京湾沿岸部の工業地域における、光化学オキシダント生成に影響の大きいVOC成分や発生源を把握する。

- ・ 東京23区南部の工業地域において、約3km四方の範囲で複数地点の大気を測定
- ・ 調査は2017（平成29）年度の各季節1回、キャニスターにより2時間ごとに24時間採取
（春は5月9日～10日、夏は8月1日～2日、秋は11月7日～8日、冬は2月6日～7日）
- ・ 採取した試料は、実験室でGC/MS/FIDにより125物質のVOC濃度を測定
なお、VOC濃度は、MIRを乗じてオゾン生成能に換算して評価

結果概要

- ・ 狭い調査地域の中で、同じ調査日の各地点のオゾン生成能に差異
- ・ 構成割合が高かった物質のオゾン生成能について、地点間の差が大きい物質（トルエン、m, p-キシレン）と差が小さい物質（エチレン、プロピレン）があり
- ・ トルエンやキシレンは、濃度の高い地点の近くにその発生源がある成分、エチレンやプロピレンは調査対象地域外からの移流の影響が大きい成分と推測

3 現在のモニタリング体制の考え方

- ・ 連続測定の目的は、より詳細で効果的なVOC削減対策の検討や効果の検証に活用
- ・ 現在の4地点は、工場や事業場が比較的多い地域の周辺や道路沿道に設置
- ・ 定量化している16成分は、優先取組物質であり、そのうち9物質については、PRTTRや適正管理物質制度においても、比較的排出量の多い物質（図2参照）
（参考）VOC連続測定1か所につき一月分のデータを確定させるのに約2日
VOC連続測定の基本作業内容は別図2のとおり

今後、より一層のPM_{2.5}、オキシダント対策に向けて効果的なモニタリング体制を構築するためにも、改めて測定体制を検証し、適切に見直す必要があります。

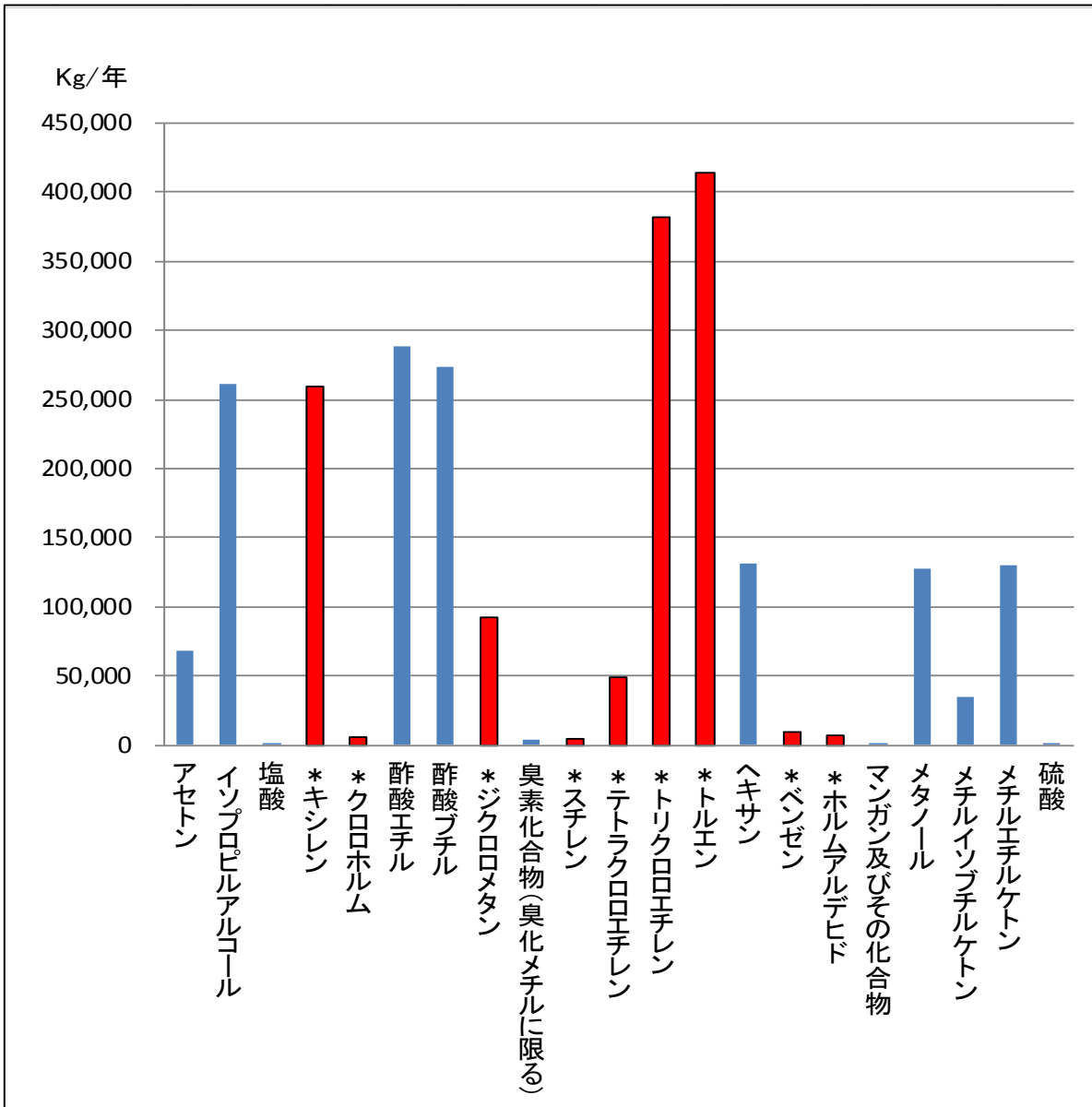


図2 適正管理化学物質の排出量 (2016 (平成 28) 年度実績)
物質別の環境への排出量

注) *は、VOC連続測定 of 16成分に含まれる物質

4 VOC連続測定におけるモニタリング体制の方向性

VOC連続測定については、発生源対策及びその効果検証を主な目的としており、これまでの解析調査は、その一環の中で行ってきた。

これまでの解析結果や今後の対策の重要性を踏まえて、短期的及び中長期的な視点にたってモニタリング体制を検討する必要がある。

(短期的視点) 光化学オキシダント生成機構の把握

(中長期的視点) VOCインベントリの検証、自動車技術革新等の社会状況変化

(1) 短期的視点

○ 光化学オキシダント生成機構の把握

- ・オキシダント生成能の高い物質の挙動の把握又は解明
- ・オキシダント濃度の低減に向けた対策等への効果的な活用

① 測定対象物質

(課題)

- ・解析結果から、16成分以外にもオキシダント生成に大きく影響する物質がある。

(方向性)

- ・比較的に大気環境中濃度の高い物質、都内排出量の多い物質及び光化学オキシダント生成に寄与する物質を対象
- ・前述の解析調査を踏まえると、表3の物質が測定対象候補
- ・生成に大きく影響する物質の他、アルデヒド類も、光化学オキシダント高濃度時に二次生成により増加する物質であるため対象候補として検討

表3 解析調査を踏まえた測定対象候補物質

物質名	M I R	V O C連続測定
トルエン	5.3	◎
エタン	0.28	×
メチルエチルケトン	1.48	×
iso-ペンタン	1.45	○
プロパン	0.49	×
n-ペンタン	1.31	○
エチレン	9.00	×
m, p-キシレン	7.80	◎
プロピレン	11.66	○
2-Methyl-1,3-butadien	10.61	○
m, p-エチルトルエン	5.92	○
1,2,4-トリメチルベンゼン	8.87	○
1,3,5-トリメチルベンゼン	11.76	○
ホルムアルデヒド	9.46	×
アセトアルデヒド	6.54	×

注) ◎：測定対象、優先的に定量化する16成分

○：測定対象、定量対象外

×：測定対象外

⇒連続測定が可能な物質のうち、優先的な定量化の対象外となっている、iso-ペンタン、n-ペンタン、2-Methyl-1,3-butadien、m, p-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼンについては、16成分同様に優先的な定量対象とすることが望ましい。

なお、プロピレンについては、(3)で後述するように測定精度が低いという課題があることから、優先的な定量対象とはしない。

② 測定地点

(課題)

- ・ 多摩地域は、解析調査により有用な知見が得られ生成機構の把握が前進
※2014（平成26）年度解析結果参照

- ・ 区部では生成機構の解析等、解明に向けたより一層の対応が必要

(方向性)

- ・ 当面の間、現状を維持。その他、経年的な対策効果の把握や解析等に活用
- ・ 光化学オキシダント高濃度時の夏場は、南風が卓越するため、南北方向での配置が必要（区部では、大田と板橋がこの関係性になっている）

(2) 中長期的視点

① VOCインベントリの検証への活用

- ・ VOCの排出抑制対策の進捗状況を把握するに当たって、都では5年に1回のVOC排出インベントリの推計を実施

⇒ 連続測定は、多様なVOC成分についてモニタリングを行っていることから、インベントリの検証にも活用が可能

② 自動車技術革新等の社会状況変化への対応

- ・ 今後、ガソリン車から燃料電池自動車や電気自動車へとシフトしていく中で、自動車からのNO_x及びVOC排出量は減少していくと想定

⇒ VOCのモニタリング体制においても、自動車排ガスの影響の把握を目的に、沿道での測定地点の見直しを図る等の検討が必要

(3) VOC測定技術について

- ・ データの信頼性を確保するためにも、測定技術を考慮する必要がある
- ・ 現在の測定技術による物質ごとの連続測定の可否について、表4に示す。

表4 VOC各物質の連続測定の可否

物質	連続測定の可否	現在のモニタリング方法	備考
エタン、エチレン、プロパン等の低沸点物質	×	VOC多成分分析 (GC-FID)	
プロピレン等の比較的 低沸点の物質	△	VOC多成分分析 (GC-FID) 連続測定対象 (優先定量外) だが、精度が低い	濃縮工程が課題
ホルムアルデヒド	○	有害大気汚染物質調査 連続測定対象外	
アルデヒド類 (ホルムアルデヒド除く)	×	有害大気汚染物質調査 (アセトアルデヒド)	
極性物質 (アルコール類、ケトン類等)	△	VOC多成分分析 (GC-MS) 連続測定対象外	除湿工程が課題

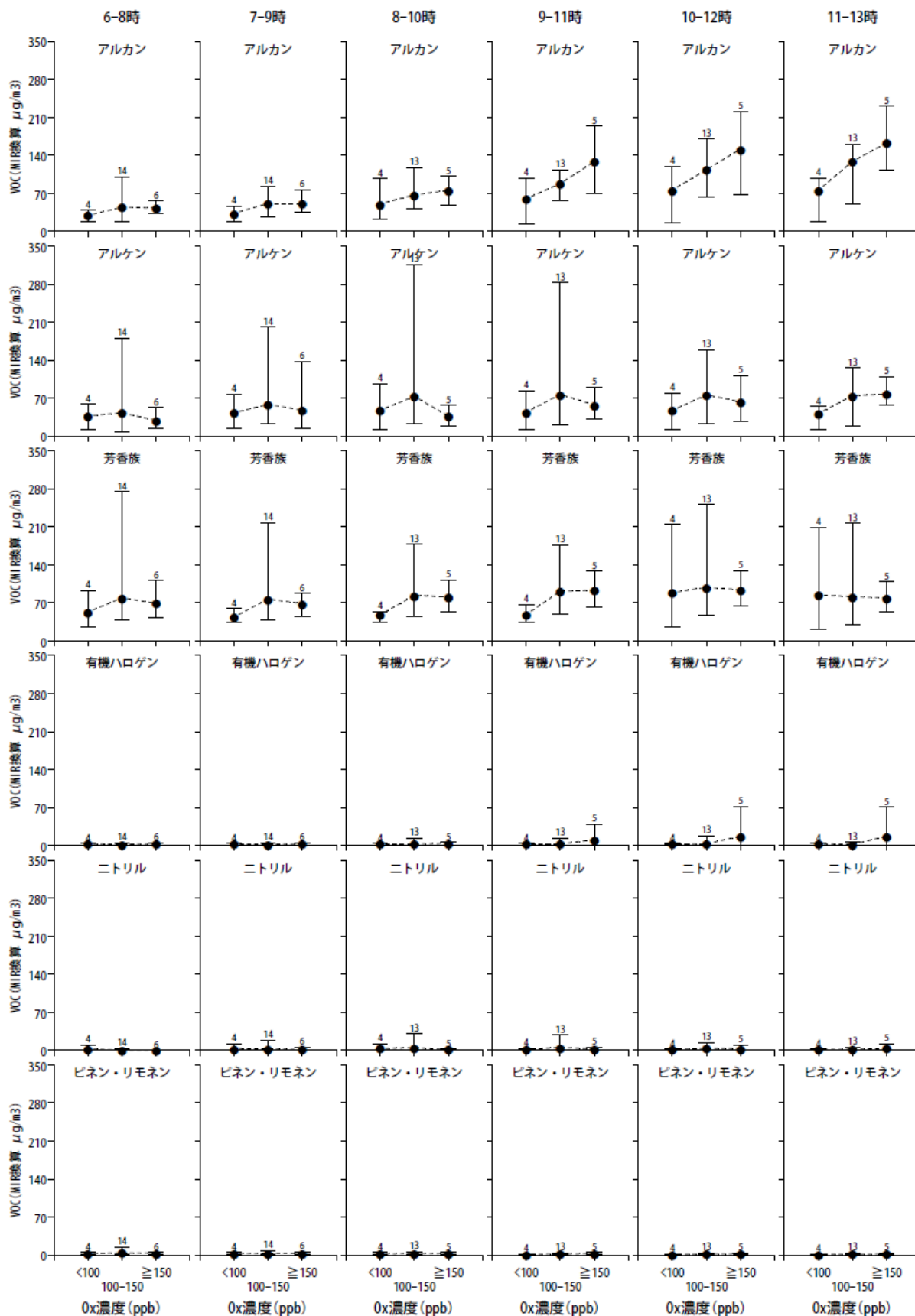
※ホルムアルデヒドは化学蛍光式連続測定機があり、調査研究で使用されている実績がある。しかし、湿式法であるため、1週間以下の頻度でのメンテナンスや廃液処理等、現在使用しているVOC連続測定機 (メンテナンスは3週間ごと) と比べて手間がかかるという課題がある。

⇒ 連続測定が困難な物質は、有害大気汚染物質調査やVOC多成分分析による補完などで、可能な限り実態を把握

⇒ 濃縮や除湿工程の影響で分析精度が低い物質は、技術の進展度合いに伴い、より精度の高い測定機への見直しを検討

(4) 効率的かつ効果的な調査・解析体制の確立

- ・ 効果的な対策の検証にあたっては、「調査・モニタリング」、「解析・研究」、「解析結果を踏まえた対策の検証」及び「調査・モニタリングの見直し」のサイクルを構築することが重要である。
- ・ モニタリング体制については、解析結果を踏まえて、適宜、効果的に見直しを図ることが必要となる。
- ・ VOC連続測定は非常にデータ数が多く、データ確定に時間を要することから、継続的なデータ取りのために、下記のとおりに対応することが望ましい。
 - 検証に必要な物質から優先的にデータ確定させること。
 - 目的の達成が可能な測定地点を選定すること。
- ・ 解析・研究については、定期的かつ継続的に実施することが必要。そのためにも、都環研や他縣市と連携し、施策の実現に向けた対応を図っていくことが重要となる。



(注) 図の●は平均、バーは最大、最少、数字は出現日数

図 4.12(2) 高濃度気象条件時のオキシダント濃度ランク別の VOC 物質群 (MIR 換算) 濃度との関係 (大田区東糀谷測定局)

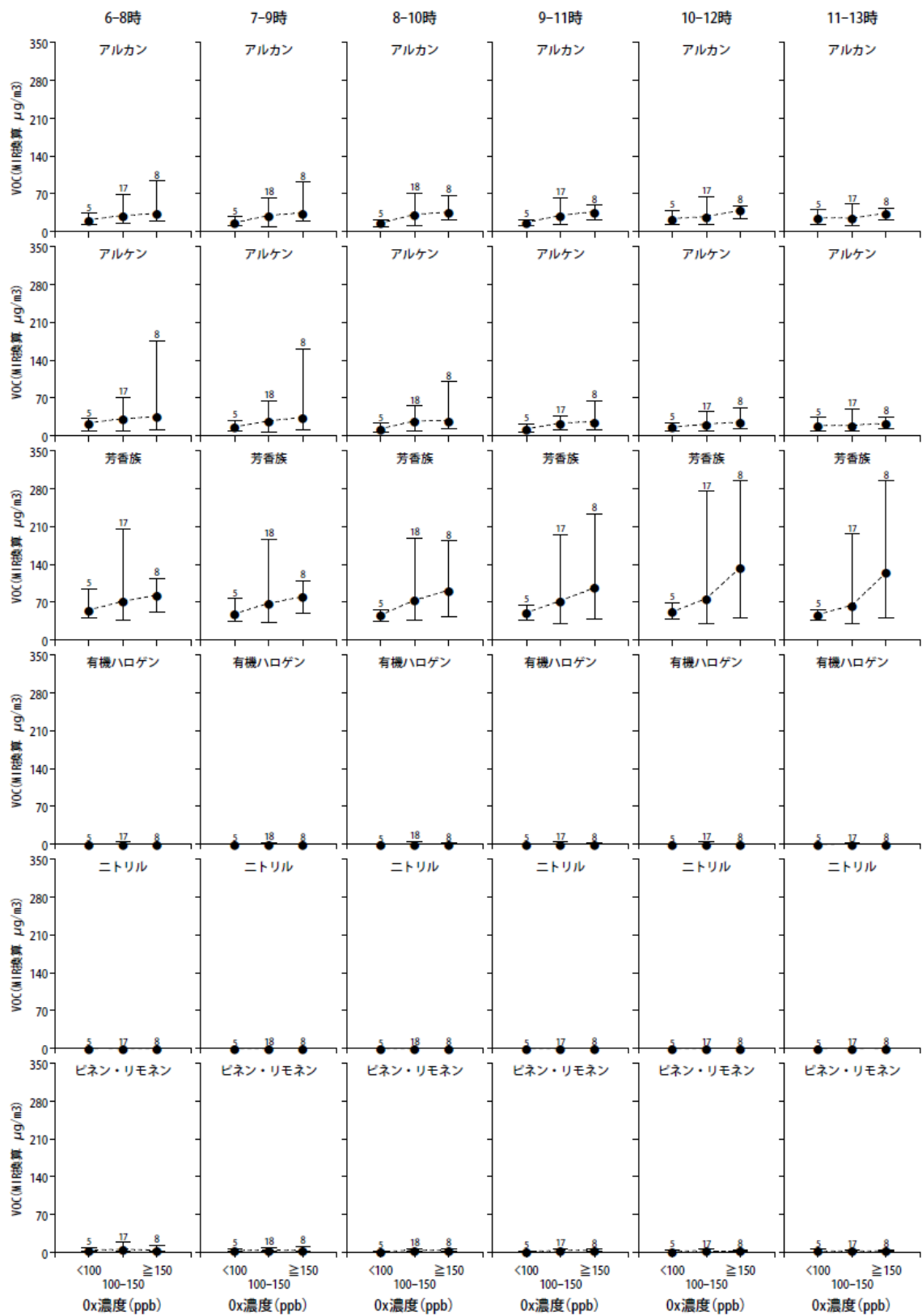


図 4.12(1) 高濃度気象条件時のオキシダント濃度ランク別の VOC 物質群 (MIR 換算) 濃度との関係 (江東区大島測定局)

別表1 Ox高濃度気象条件時のMIR換算VOC成分濃度(VOC連続測定より)

MIR	物質名	町田						東大和					
		朝 (7-9時)		午前 (10-12時)		午後 (13-15時)		朝 (7-9時)		午前 (10-12時)		午後 (13-15時)	
		Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質	Ox120以上 に増加して いた物質
4.00	Toluene	26.97	16.18	**	13.21	**	33.16	**	20.56	*	16.83	*	
3.04	Ethylbenzene	5.29	2.91	*	3.09	**	6.30	*	4.66	*	3.02		
7.80	m,p-Xylene	11.69	5.72	*	5.17	*	14.70	*	9.40	*	5.87		
7.64	o-Xylene	4.16	2.16	*	2.07	**	5.60	*	3.39	*	2.32		
1.23	iso-Butane	2.32	1.53	**	1.87	**	1.36	*	0.88	*	1.11	**	
9.73	1-Butene	4.13	3.43	**	3.71	**	3.53	*	2.69	*	3.06	*	
1.15	n-Butane	3.71	2.59	**	3.49	**	3.42	*	2.18	*	3.15	**	
1.45	iso-Pentane	4.28	2.87	**	5.49	**	3.23	*	2.27	*	3.35	*	
7.21	1-Pentene	1.43	0.76	*	1.85	**	1.24	*	0.61	*	1.08	*	
1.31	n-Pentane	2.05	1.40	*	3.13	**	2.13	*	1.43	*	1.91	**	
10.38	cis-2-Pentene	1.54	0.56		0.55		1.39		0.73		1.50	*	
10.61	2-Methyl-1,3-butadiene	15.75	10.49	*	11.87	*	26.10	**	21.65	**	17.61	**	
0.97	2,3-Dimethylbutane	1.17	0.77	*	1.04	**	1.03	*	0.65	*	0.74		
1.80	3-Methylpentane	1.32	0.86	*	1.10	**	1.25	*	0.74	*	0.85		
1.24	n-Hexane	1.19	0.65	*	1.09	**	1.27	**	0.66	*	0.71		
5.92	m,p-Ethyltoluene	4.16	2.34	*	2.25	*	5.23	*	2.26	*	1.60		
11.76	1,3,5-TMB	2.54	1.38	*	1.14	*	3.80	**	1.04	*	0.94		
5.59	o-Ethyltoluene	1.19	0.71	*	0.68	*	1.64	*	0.80	*	0.57		
8.87	1,2,4-TMB	7.35	3.66	*	3.49	*	10.88	*	4.34	*	3.26		
11.97	1,2,3-Trimethylbenzene	2.08	1.14	*	1.01	*	3.04	*	1.58	*	1.22	**	
4.51	Camphene	3.25	1.03	*	0.78	*	5.27	*	1.68	*	1.58	**	

注) Ox120以上: Ox120ppb以上時のMIR換算濃度の平均値(μg/m³)

Ox高濃度時に濃度が増加する物質: Ox120ppb以上/Ox80ppb未満 * : 1.0~1.5 ** : 1.5~2.0 *** : 2.0以上

Oxが高濃度でも増加しない成分(変化割合で*がつかない成分)は表には記載していない

VOC連続測定の基本作業

GC/MSによる測定

- ・ 1時間毎測定 ・ 測定地点 4か所
 - ・ 測定対象物質：96成分
 - ・ 優先定量物質：16成分
- ⇒1日当たり優先物質 1,536 データ（全対象物質で 9,216 データ）

保守点検等

- ・ 3週間ごとに通常点検 ・ 6か月ごとに定期点検
- ・ 通常点検時に標準ガスを利用し検量線作成

データ確定作業

- ・ 6か月ごとに実施（年2回）
- ・ 1回の作業あたり優先物質で約 28万データが対象（測定対象物質全てを行うと約 170万データ）

データ確定作業の内容（優先定量物質 16成分）

欠測情報の確認

- ・ 保守点検結果報告書より確認

クロマトグラムの確認

- ・ 優先定量物質について、全測定時間の確認実施
 - ・ 自動同定されたピークが測定対象成分であることの確認
 - ・ ピークの切り方が適正か確認
- ⇒適正でない場合、修正後再定量

データベース登録

データ確定作業の内容（優先定量物質以外）

クロマトグラムの確認

- ・ ピークの誤同定確認→適正でない場合、保持時間修正

検量線作成

- ・ HAPs 用、PAMS 用として検量線作成

バッチ再解析

データベース登録

- ・ 特定成分の異常値の確認、修正含む