

都市の大気質予測モデルにおけるVOCの実際^{*1}Lumping Method of VOCs for Urban Air Quality Model
and Speciation List in Japanese VOC Emission森川 多津子^{*2}

Tazuko MORIKAWA

1. はじめに

わが国の大気汚染にかかわる環境基準は、二酸化硫黄 (SO₂)、二酸化窒素 (NO₂)、光化学オキシダント (Ox)、浮遊粒子状物質 (SPM)、一酸化炭素 (CO) について定められている。また別途、有害大気汚染物質としてベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、およびダイオキシン類についての基準も設けられている。これらの物質はすべて人間活動が大きく関与しているが、Oxのように、人為起源の物質同士が反応して大気中で生成するもの (二次汚染物質)、SPMのように直接的に排出されるもの (一次汚染物質) と二次汚染物質の両方があるもの、NO₂のように、多くはNOとして排出されるが大気中で酸化されてNO₂となるもの、というように、大気中の化学反応の影響が非常に大きいものがある。ここで大気中の化学反応に重大な役割を果たすのが、揮発性有機化合物 (VOCまたはVOCs: Volatile Organic Compounds) である。本報では、反応がかかわる大気汚染物質の濃度を推計するための都市の大気質予測モデル中における、VOCの取り扱いについて紹介する。

2. VOCについて

2.1 VOCの定義

VOCは2005年に改正・施行された大気汚染防止法にて、OxやSPMを生成する原因物質として排出が規制されるようになった。それによると「大気

中に排出され、又は飛散した時に気体である有機化合物 (SPMおよびOx生成の原因とならない物質を除く)」と定められている。VOCというのは総称で、都市大気中には主要なものだけでも100種類以上存在すると言われている¹⁾。炭化水素類 (HC: Hydrocarbon) が主であり、炭素数では12程度までのものが大部分を占めると考えられるが、該当する成分には炭素数20程度までのものもわずかながらあると考えられる。その他に酸素原子を含む含酸素化合物や、塩素などを含むハロゲン系炭化水素も含まれる。また、先に述べたベンゼンやトリクロロエチレンのような有害大気汚染物質もVOCである。メタンやいくつかのフロン類を除くのは、それらの反応性が圧倒的に低くOx等の生成には関与しないと考えられているためである。

OxやSPMを生成する原因物質として、長らくその説明には非メタン炭化水素 (NMHC: Non Methane Hydrocarbon) が使われてきた。文字通りメタン (CH₄) 以外のHCということである。しかし実大気ではアルデヒド類のように反応性の高い含酸素化合物をはじめ、HCと同じように大気中で反応しOx生成等に寄与する物質が存在するため、実際に即した表現としてHCより幅広い成分を含むVOCが用いられるようになってきた。ただし、大気中のVOC総量を日常的に測定することは困難であり、大気汚染常時監視局などでNMHC計により測定されるNMHC濃度は現在も目安に使われている。ちなみに細かいことを述べると一部の含酸素化合物やハロゲン系炭化水素もNMHC計に対して多少感度があり、測定結果には含まれている。

* 1 原稿受理 2007年11月15日

* 2 (財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 博士 (工学)

2.2 わが国におけるVOC排出量

気候変動に関する政府間パネル（IPCC）に基づき気候変動枠組条約事務局に報告されたわが国全体の人為的なVOC排出量は2000年で約185万トン²⁾、2005年で約170万トン³⁾と推計されている。発生源カテゴリ別には溶剤などの蒸発によるものがほとんどで、以下、自動車、大規模固定発生源と続く。一方、植物からもVOCは放出される。これが自然起源のBVOC（Biogenic VOC）で2000年の推計で約150万トン⁴⁾という結果がある。植物の活動量が日射や気温に依存するため季節変化が大きい。人為起源・自然起源にかかわらず、大気に放出されOxやSPMを生成する原因物質となるという点ではどちらも重要である。わが国の排出カテゴリ別年間VOC排出量を図1に示す。

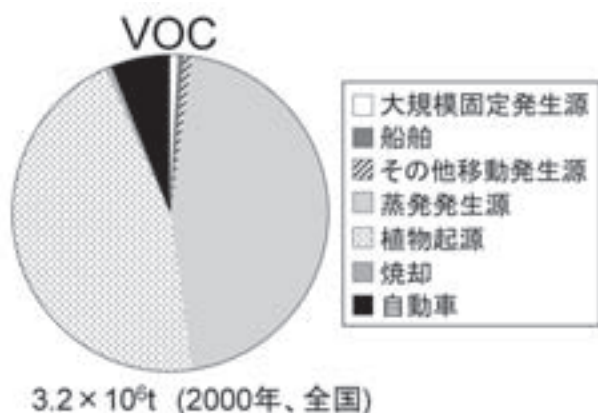


図1 わが国の発生源別VOC排出量（2000年）

2.3 VOCの組成と大気中での反応

VOCが都市大気中での反応で大きな役割を果たすのは、主にOHラジカルと反応することにより有機過酸化化物となるからである。有機過酸化化物はNOをNO₂に酸化することはもちろん、連鎖的にOHラジカルを生成し、大気中の酸化反応に大いに与する。Oxの主要成分オゾン（O₃）は酸素（O₂）が酸化したものである。反応で生成するSPMの主成分である硫酸塩や硝酸塩はいずれもSO₂やNO₂が酸化されたものが、さらにアンモニアなどと反応して生成したものである。反応のきっかけとなるOHラジカルは、O₃の光分解により生成した励起O原子と水との反応や、アルケンとO₃の反応で生成するが、それらの一連の反応はNO₂が太陽光線で分解することに始まる。

OHラジカルとVOCの反応速度は成分により大

きく異なる。大気中の主なVOCとOHラジカルとの反応速度定数を表1⁵⁾に示す。またVOCのO₃生成への寄与度の目安として用いられる、米国におけるO₃生成能MIR（Maximum Incremental Reactivity）値も参考に記す⁶⁾。それによるとアルケン、アルデヒドは反応しやすく、アルカンやアルコールは反応しにくいと言える。芳香族HCは側鎖の構造に依存する。イソプレンやα-ピネンはじめ植物起源のVOCは反応性の高いものが多い。いずれにせよ、VOCの成分により反応性は大きく異なり、反応を考慮する場合にはVOCの総量ではなく成分別濃度（量）が必要であることがわかる。

表1 各種VOCのOHラジカルとの反応速度

VOC speciation		kOH*	MIR**
Alkane	Ethane	0.26	0.26
	2,3-Dimethylbutane	5.99	0.90
	Methylcyclohexane	10.40	1.56
Alkene	Ethene	8.52	8.88
	2,3-Dimethyl-2-butene	110.00	12.58
	Cyclohexene	67.70	4.89
Aromatic	Benzene	1.23	0.69
	Toluene	5.96	3.93
	1,3,5-Trimethylbenzene	57.50	11.75
Aldehyde	Formaldehyde	9.37	9.59
	Acetaldehyde	15.80	6.49
Alcohol	Methanol	0.94	0.66
Biogenic	Isoprene	101.00	10.48
	α-Pinene	53.70	4.49

* kOH: 10¹²(cm³molecule⁻¹s⁻¹) at 298K

** MIR: gO₃/gVOC

3. 各種発生源別のVOC組成

3.1 VOCのまとめ方（Lumping）

大気質予測モデル中で、都市大気中に100種類以上も存在し、濃度（存在量）もさまざまであるVOC個々の成分ごとに反応式を解くことは現実的ではない。計算機の負荷も大きくなり、検証も困難である。そのためVOCをある一定の規則で分類し、反応式を減らした反応スキームの開発がさまざまになされてきた。近年、良く使われている反応スキームにはCBM（Carbon Bond Mechanism）、およびSAPRC（Statewide Air Pollution Research Center）Mechanismがあげられる。どちらも歴史があり新しい見直しもなされている。

CBMは歴代の米国環境保護庁EPAの大気質予測モデル中で反応スキームとして利用されてきた。

CBM-IV (1988) が長く使われてきたが、最新のものはCB05⁷⁾である。CBMはVOC成分を分子構造をもとに分解分類していく方法 (molecular approach) をとっている。VOC構造に基づき表2に示すような成分に分類されるが、分類には反応経路も加味されている。C₄H₁₀ (ブタン) はパラフィン結合 (PAR) をしている炭素が四つあるため、PAR×4のようにあらわす。ジメチルブテンはオレフィン結合 (OLE) があるが、アルデヒドを生成するためPAR×3.5, OLE×0.5, FORM×1のように分類される。

表2 CBM05におけるVOCのまとめ方

CB05 Species Name	Description
ALD2	Acetaldehyde
ALDX	Propionaldehyde and higher aldehydes
CH4	Methane
ETHA	Ethane
ETOH	Ethanol
ETH	Ethene
FORM	Formaldehyde
IOLE	Internal olefin carbon bond (R-C=C-R)
ISOP	Isoprene
MEOH	Methanol
OLE	Terminal olefin carbon bond (R-C=C)
PAR	Paraffin carbon bond (C-C)
TERP	Terpene
TOL	Toluene and other monoalkyl aromatic
XYL	Xylene and other polyalkyl aromatics

一方のSPARCは反応が類似しているVOCをまとめ、代表的なVOCで表現するもの (structural approach) である。最新のSAPRC07によるVOC成分を表3に示す⁶⁾。CBMよりも分類が細かくブタンはALK3, ジメチルブテンはOLE2と表現される。

いずれもVOCの成分別にそれぞれの反応スキームの化学種への分類表が提供されている。

表3 SAPRC-07におけるVOCのまとめ方

SAPRC-07 Species	Description
CH4	Methane
ALK1	Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, $k_{OH}=2\sim5\times10^2/(ppm\cdot min)$.
ALK2	Same as ALK1 but $k_{OH}=5\times10^2\sim2.5\times10^3/(ppm\cdot min)$.
ALK3	Same as ALK1 but $k_{OH}=2.5\sim5\times10^3/(ppm\cdot min)$.
ALK4	Same as ALK1 but $k_{OH}=5\times10^3\sim1\times10^4/(ppm\cdot min)$.
ALK5	Same as ALK1 but $k_{OH}>1\times10^4/(ppm\cdot min)$.
ETHE	Ethene
OLE1	Alkenes with $k_{OH}<7\times10^4/(ppm\cdot min)$.
OLE2	Alkenes with $k_{OH}>7\times10^4/(ppm\cdot min)$.
ISOP	Isoprene
TERP	Terpenes
BENZ	Benzene
ARO1	Aromatics with $k_{OH}<2\times10^4/(ppm\cdot min)$.
ARO2	Aromatics with $k_{OH}>2\times10^4/(ppm\cdot min)$.
ACYE	Acetylene
HCHO	Formaldehyde
CCHO	Acetaldehyde
RCHO	Lumped C3+ Aldehydes.
BALD	Aromatic aldehydes.
ACET	Acetone
MEK	Ketones and other non-aldehyde oxygenated products with $k_{OH}>5\times10^{-13}$ or $<5\times10^{-12} cm^3/(molec^2s)$.
PRD2	Same as MEK but $k_{OH}>5\times10^{-12} cm^3/(molec^2s)$.
MEOH	Methanol
FACD	Formic Acid
AACD	Acetic Acid. Also used for peroxyacetic acid.
PACD	Higher organic acids and peroxy acid.
GLY	Glyoxal
MGLY	Methyl Glyoxal
BACL	Biacetyl
CRES	Phenols and Cresols.
MACR	Methacrolein
MVK	Methyl Vinyl Ketone
IPRD	Lumped isoprene product species.
RNO3	Lumped Organic Nitrates.

3.2 わが国の発生源カテゴリ別VOC組成

図1に示したVOC発生源別カテゴリのうち、人為起源のものでは溶剤からの蒸発がもっとも多いが、その内訳は塗装によるものが約半分を占め、製油所などからの燃料の蒸発、印刷の順である。それらのVOC組成は発生源カテゴリにより異なるため、代表的と考えられる組成を反応スキームの成分にそって分類し、大気質予測モデルに入力する排出量とする。それらをまとめ、反応スキームSAPRC用の組成分類としたものを図2に示す。これら、発生源カテゴリ別のVOC排出量と組成の情報がそろって初めて、大気質予測モデルでのVOC排出量データとなる。なお、この組成分類は、JCAP (Japan Clean Air Program: 自動車と燃料技術による大気環境改善のためのプログラム) による大気質予測モデルの中で使われたものである⁸⁾。



図2 各種発生源カテゴリ別VOC組成 (SAPRC用)

4. まとめにかえて

大気質予測モデルにおいて反応に重要な役割をもつVOCを考慮する際、VOCの個々の成分およびその排出量が明らかとなっている必要がある。これまでわが国ではVOC排出量・組成ともにデータが非常に不足していたが、塗料などの固定発生源は規制に伴いかなり細かな成分が明らかにされてきた。PRTRの導入により有害大気汚染物質という観点からのVOC成分の把握も進んできていると考えられる。また自動車起源のVOC排出量推計については総量・組成ともにJCAPによる研究が大きな役割を果たしている。しかし、現在でも大規模煙源からのVOC組成データの調査例はほとんどない。そのため米国EPAの大気質モデル用エミッションデータ作成プログラムSparse Matrix Operator Kernel Emissions Modeling System (SMOKE) の組成データ⁹⁾や、VOC・PMの組成分解プログラムspeciate¹⁰⁾などを用いているのが実情である。さらに植物起源BVOCは排出量の推計・組成の解明とも世界的にこれからの研究に期待が寄せられている。

大気中での反応の状況はNO_x濃度とVOCの組成および濃度により変化する。規制強化に伴いどのように大気質が変化し、どのような効果が見出されるのか。また、さらなる大気質の改善を進めるためには、どのような対策を講じれば効果的であるか。大気中の反応が絡むためにそれらの問いに

対する答えは単純ではないが、VOCの排出量および組成の推計精度向上は、大気質予測モデル結果の精度向上にもつながるものである。

参考文献

- 1) (独)国立環境研究所：都市域におけるVOCの動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究，国立環境研究所特別研究報告（SR-42-2001）（2001）
- 2) 環境省環境局：新しい揮発性有機化合物（VOC）排出抑制の制度，大気環境学会誌39-4（2004）
- 3) 温室効果ガスインベントリオフィス（GIO）編：日本国温室効果ガスインベントリ報告書（2007）
- 4) A.Kannari et.al., : Development of multiple-species 1 km×1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan. Atmos. Env. 41, p.3428-3439（2007）
- 5) たとえばJ.H.Seinfeld and S.N.Pandis : Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc.（1998）
- 6) W.P. L. Carter : Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales. California Air Resources Board, 03-318（2007）
- 7) D. Luecken : Updates to the Carbon Bond Mechanism : CB05. RT-04-0065. Yocke and Co.,（2005）
- 8) 財石油産業活性化センター平成16年度技術報告書：CMAQを用いた広域大気汚染解析技術の構築，PEC-2004-AQ-09,（2005）
- 9) <http://www.smoke-model.org/index.cfm>より
- 10) Y.Hsu et. al. : SPECIATE 4.0 Speciation Database Development Documentation. Final Report, EPA/600/R-06/161（2006）