

滋賀県における光化学オキシダント等の濃度変動要因の把握

環境監視部門 大気圏係

要約

滋賀県の O_x の長期変動要因について、過去のモニタリングデータから解析を行った。その結果、近年の O_x 濃度の変動は、 O_x 前駆物質でもある NO_x 濃度低下によって NO タイトレーション効果の影響が小さくなったことによるものと考えられた。もう一つの O_x 前駆物質である VOC 濃度も減少傾向にあった。 VOC のうちのアルデヒド類濃度が夏季に上昇しており、これは二次生成によるものと示唆された。 O_x 生成レジームは、近年、夏季を中心に VOC 律速から NO_x 律速側に移行していることがわかり、夏季のアルデヒド類濃度の増加が関係しているものと考えられた。

環境大気中の VOC について詳細な調査を行ったところ、アルデヒド類の比率が夏季の昼間に高くなった。紫外線量とも強い相関が認められ、アルデヒド類が二次生成しているものと考えられた。

$PM_{2.5}$ の二次生成の指標であるシュウ酸の $PM_{2.5}$ 全体に占める比率は、春季と秋季で最も大きかった。シュウ酸は O_x 濃度とも概ね同様の変動を示し、春季から秋季にかけてシュウ酸と O_x 濃度とに強い相関が認められた。

1. はじめに

光化学オキシダント (O_x) は、大気中の揮発性有機化合物 (VOC) などの炭化水素類 (HC) および窒素酸化物 (NO_x) を前駆物質として、太陽の紫外線を受けて光化学反応することにより生成される、オゾン (O_3) を主成分とする酸化性物質の総称である。 O_x は、高濃度になると光化学スモッグを形成し、人体等に影響を与える。そこで、 O_x 濃度を低減させるため、その前駆物質に係る削減対策が実施されてきた。具体的には、 VOC 削減対策として、2004 年の大気汚染防止法の改正により、 VOC 排出施設からの排出規制と事業者が自主的に行う取組とのベスト・ミックスによる対策が進められているところである。また、 NO_x 削減対策としては、大気汚染防止法 (昭和 43 年法律第 97 号) によるばい煙発生施設および自動車排出ガスへの排出規制や、いわゆる自動車 NO_x ・ PM 法 (平成 4 年法律第 70 号) による大都市地域での総量削減規制などがあげられる。こうした取組の結果、全国の VOC の排出量は、基準年度 (2000 年度) と比較して 2018 年度までに 54 %削減された (環境省、2020)。また、 NO_x の成分である二酸化窒素 (NO_2) と一酸化窒素 (NO) の大気自動測定局 (測定局) における年平均値は低下傾向にある。環境基準が設定されている NO_2 は、一般大気自動測定局 (一般局) で 2006 年度以降 2018 年度まで全有効測定局で環境基準を達成しており、自動車排出ガス測定局 (自排局) でも 2018 年度の環境基準達成率は

99.7 %と高い水準であった (環境省、2019)。滋賀県でも、 NO_x 濃度は大きく低下している。その詳細は、本研究報告書の分析評価モニタリング 2『大気環境のモニタリング』に記述があるので、あわせてご覧いただきたい。

O_x 生成の要因とされる VOC や NO_x は大きく削減されたにもかかわらず、 O_x 濃度は低下の傾向がみられない。全国の 2018 年度の環境基準達成率は、一般局で 0.1 %、自排局で 0.0 %であり、極めて低い水準である。滋賀県でも、1972 年に O_x の測定を開始してから 2018 年度まで、全測定局 (図 1-1・表 1-1) で環境基準が非達成である。また、昼間の 1 時間値の最高値 (図 1-2) は、この 10 年間で、一般局では概ね横ばいで推移し、自排局では上昇傾向にある。

光化学反応によって O_x と同時に生成する微小粒子状物質 ($PM_{2.5}$) は、大気中に浮遊する粒子状物質であって、その粒径が $2.5 \mu m$ の粒子を 50 %の割合で分離できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子を指す。 $PM_{2.5}$ は、粒径が非常に小さく、その粒子が肺の奥深くまで入り込み、呼吸器系等へ悪影響を及ぼすおそれがある。このため、2009 年に $PM_{2.5}$ の環境基準が設定され、滋賀県では 12 か所の測定局 (うち 3 か所は大津市所管) で、自動測定機による常時監視を行っている。 $PM_{2.5}$ 濃度は全国的に改善傾向にあり、滋賀県においても、測定開始当初から低下傾向が続き、2015 年度以降 2018 年度ま

濃度は減少する。NO_xによってO₃が減少する効果は、NO_xタイトレーション (titration) 効果と呼ばれている。大気中ではO₃≒O_xである。O_x濃度の変動要因について、O_x濃度のみ注目した場合、O_xの生成能力そのものが変化しているのか、NO_xタイトレーション効果によるO_x濃度の変動によるものかを判断することはできない。そこで、式(1)でO₃+NO₂の量が保存されることに着目する。この、O₃+NO₂は、ポテンシャルオゾン (PO) と呼ばれる。POを評価することで、O_x濃度の変動からNO_xタイトレーション効果を切り分けることができ、実質的なO_x濃度の評価をすることが可能となる。本研究では、O_x、NO_xおよびPOについて経年変化を解析し、近年のO_xの変動傾向について検討を行った。

2.1.1. 方法

解析対象とした局は、県内に設置された測定局のうち、O_xおよびNO_xを測定している11局（一般局9局、自排局2局）（図1-1・表1-1）とした。

解析の期間は、原則として2011年度から2020年度までとした。なお、彦根局は2012年3月に現局舎での測定を開始したため、解析の始期を2012年度からとした。また、甲賀局は2013年1月に設置されたため、解析の始期を2013年度からとした。解析期間中、O_xの測定方法は、すべて紫外線吸収法である。また、O_x計の校正方法は、解析期間中に変更はない。

POの算出は、式(2)により算出した。

$$[PO] = [O_x] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x] \dots\dots\dots (2)$$

α は、発生源におけるNO_x濃度に対するNO₂濃度の比率を示しており、本研究では、日本で推定されてきた一般的な値である0.1（環境省、2012）を用いた。

解析の対象項目は、O_x、NO_x、POとした。解析対象局で得られた、解析の期間におけるO_xおよびNO_xの1時間値データを基に、O_x、NO_x、POの各日の全日平均値を算出した。これらの年間および月間の平均値を年度ごとにプロットし、最小二乗法によって得られた回帰直線の傾き (ppb/年) を変化率とした。また、各月の時刻別の経年変化傾向も、同様の手法で算出した。

2.1.2. 結果および考察

図2-1-2-1に、草津局（一般局）および自排草津局（自排局）における、O_x、NO_x、PO濃度の局間比較の結果を示す。この2局は、およそ1 km離れている。2局間のO_xおよびPO濃度を比較すると、O_x濃度では、草津局に比べて

自排草津局の方が概ね15%程度低い値となった。一方で、PO濃度では、2局間でほぼ一致した。これは、自排草津局付近では自動車から排出されたNO_xによってO_xが消失したため、草津局に比べてO_x濃度が低くなったと考えられた。近接した2局間のPO濃度は、概ね一致したことから、本研究においても、PO算出にあたっては、 $\alpha=0.1$ として支障ないものと考えられた。

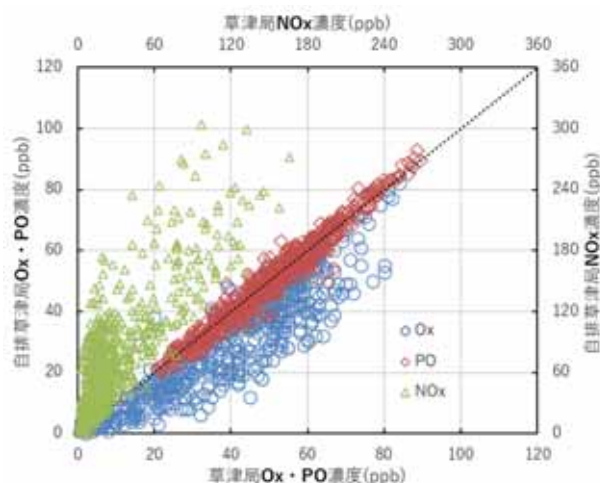


図2-1-2-1 草津局と自排草津局におけるO_x、PO、NO_x濃度の局間比較（2011年4月分の1時間値）

図2-1-2-2に各測定局におけるO_x、PO、NO_x全日平均値の経年変化を、図2-1-2-3に各測定局のO_x、PO、NO_x全日平均値の経年変化率を示す。解析期間中のO_x全日平均値は、11局中8局（下阪本・堅田・草津・守山・八幡・東近江・石山・自排草津）で上昇しており、石山局が最も高い比率で上昇（+0.88 ppb/年）、下阪本局も比較的高い割合で上昇（+0.50 ppb/年）した。また、低下した3局（長浜・彦根・甲賀）では、甲賀局が最も高い割合で低下（-0.30 ppb/年）した。PO全日平均値は、下阪本・石山の2局で上昇していたが、それ以外の9局（堅田・草津・守山・八幡・東近江・長浜・彦根・甲賀・自排草津）で低下した。甲賀局（-0.69 ppb/年）、長浜局（-0.53 ppb/年）で低下の割合が大きかった。NO_xの全日平均値は、全局で低下し、解析期間中で概ね半減していた。

このことから、解析期間中のO_x濃度の変動は、NO_x濃度の低下によりNO_xタイトレーション効果の影響が小さくなったことによるものであり、PO濃度に示される実質的なO_x濃度は、概ね低下傾向を示しているものと考えられた。

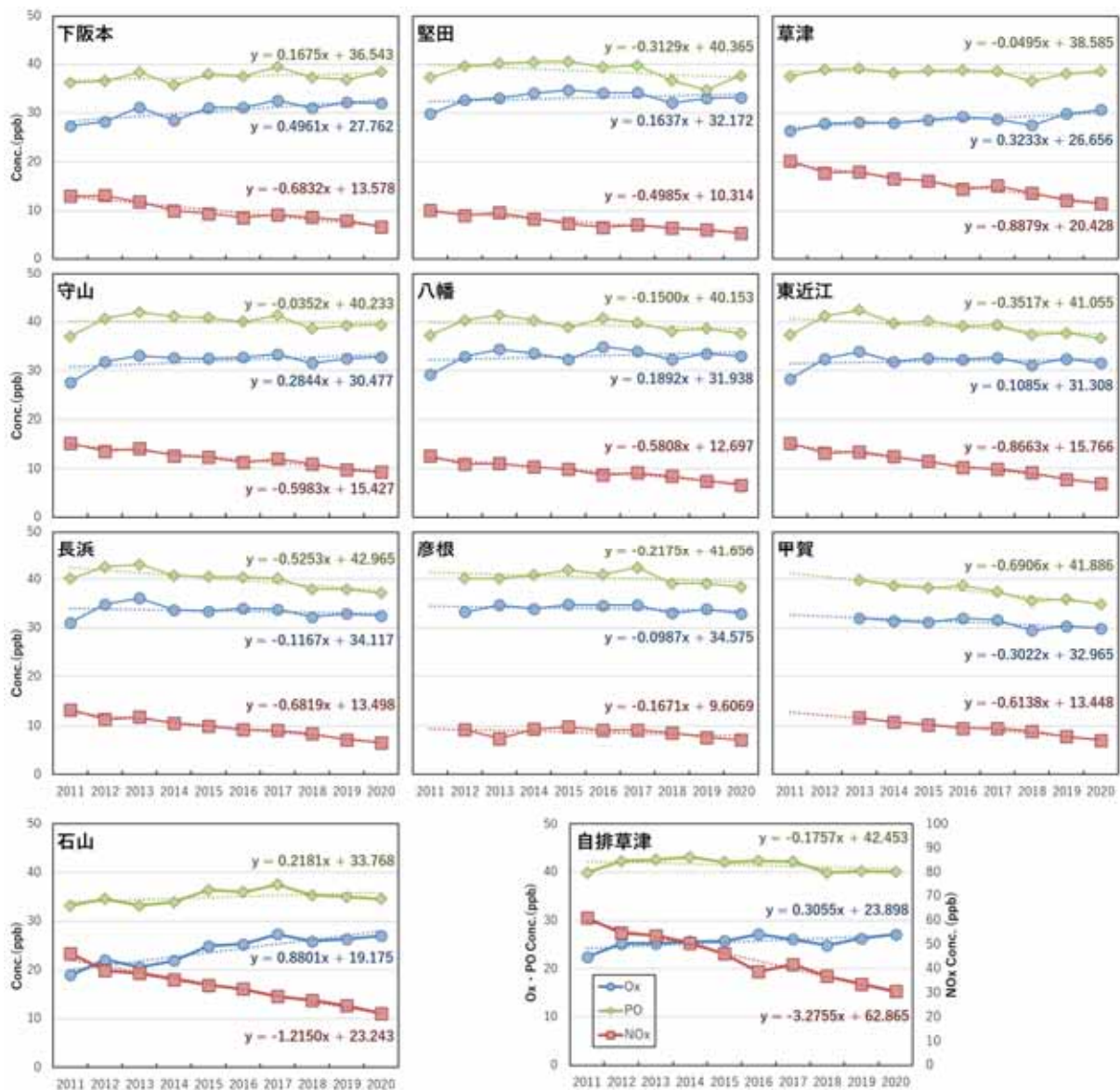


図 2-1-2-2 各測定局における Ox、PO および NOx の全日平均値の経年変化

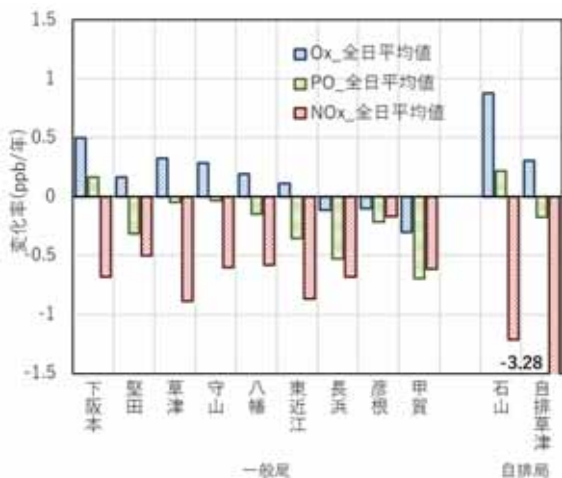


図 2-1-2-3 各測定局の Ox、PO および NOx の全日平均値の経年変化率

図 2-1-2-4 に、Ox と PO の全日平均値の経年変化率の分布を示す。これらは、主に県南西部でプラスの値を示し、北東部や南東部にいくにつれてマイナスの値になることがわかる。県内において、Ox や PO の濃度変動には地域差があることが示された。

滋賀県は、大阪方面から琵琶湖方向または琵琶湖東岸方向への移流の影響を受けることが多い（園ら、2011）。図 2-1-2-5 に、県南西部の草津局、中央部の八幡局、北東部の長浜局の、4 月から 9 月までの暖候期における、各月の Ox、PO、[PO-Ox] の時刻別経年変化率を示す。一般的に、Ox 濃度の日内変動は、日射により域内で光化学反応が進み、午後の早い時間帯にピークを迎える。Ox 濃度がピークとなる時間帯について、その変化率をみると、7 月は大きく低下していることが認められた。PO の変化率も、Ox と同様に大きく低下していた。

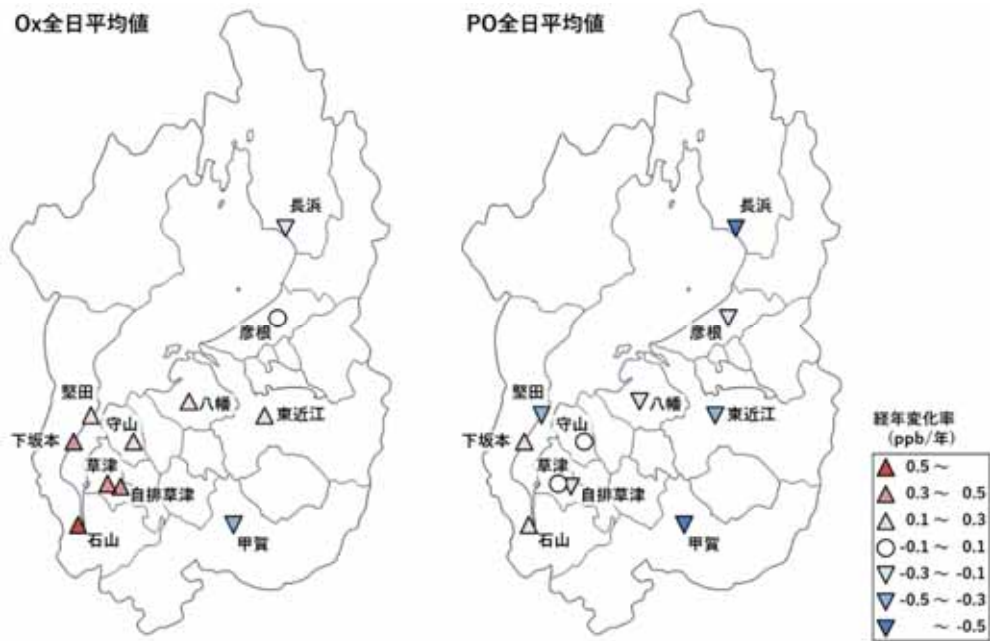


図 2-1-2-4 県内における O_x、PO の全日平均値の経年変化率の分布

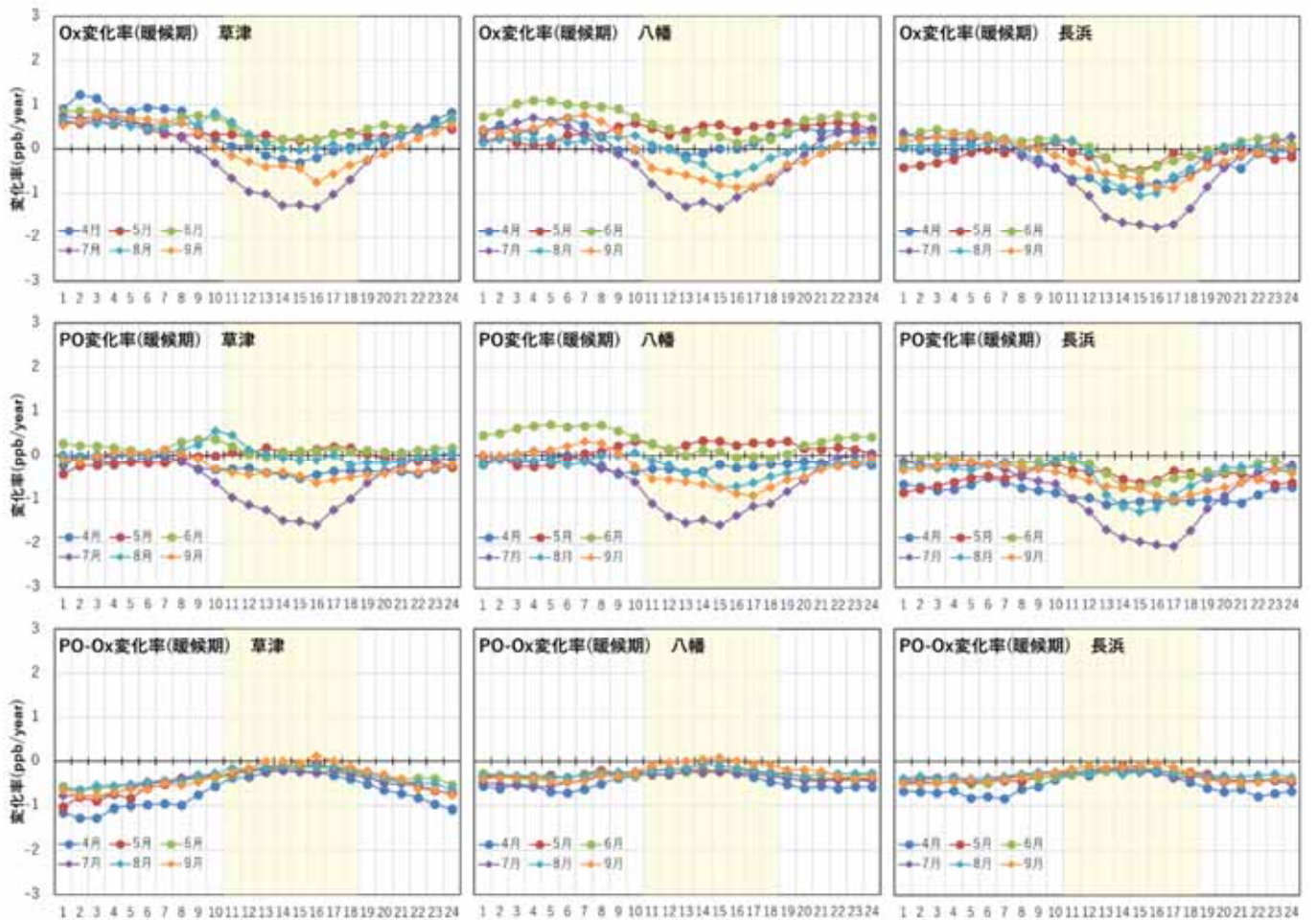


図 2-1-2-5 暖候期における各月の時刻別の O_x、PO、[PO-O_x] 濃度の経年変化率

[P0-0x]濃度は、NO タイトレーション効果の影響を示し、この変化率がほぼ 0 であることから、NO タイトレーション効果の影響は変化していないことを示す。よって、この時間帯の 0x 濃度の変化は、NO タイトレーション効果の影響の変化ではなく、実質的な 0x の存在量が増加しているということになる。実質的な 0x は、域内での生成量と域外からの移流量との両方の影響を受けるが、特にピーク時間帯の 0x 濃度は、域内生成の影響を強く受けるとされる。このため、域内での 0x 生成が、7 月は抑制されるようになったと考えられた。一方で、ピーク時間帯以外では、[P0-0x]濃度の変化率がマイナスであることから、0x 経年変化は、NO タイトレーション効果の影響が小さくなっていることによるものと考えられた。

地域間の比較をすると、草津、八幡、長浜の順で、0x 濃度や P0 濃度の変化率が全体的にマイナス側になっていた。高取ら（2021）は、暖候期の月別・時刻別の P0 の変化傾向について、大阪湾から北東側の内陸側に行くにつれて変化率がマイナス側になることを示した。今回、県内においても地域差があることがわかった。

2.2. 前駆物質（VOC）の経年変化の把握

0x の前駆物質である VOC には、様々な成分が含まれている。日本では、光化学オキシダントの生成防止に係る指標として、HC から光化学反応性の乏しいメタンを除いた非メタン炭化水素（NMHC）濃度の指針値が設定されており、県内で常時監視を実施している。しかし、VOC は、その成分により 0x の生成能力が大きく異なり、また、アルデヒド類などの含酸素物質は、NMHC の標準測定法である水素炎イオン化検出器では検出が難しい。これらのことから、0x 濃度の変動要因を把握するためには、NMHC 濃度だけでなく、VOC の成分濃度を個別に把握する必要がある。

滋賀県では、大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質や県内における PRTR の届出から大気中への排出量が上位である化学物質を対象に、1 回/月の頻度で環境大気モニタリング調査を実施している。

本研究では、当該調査の結果について、0x 生成への影響という観点から解析を行った。あわせて、滋賀県内におけるアルデヒド類濃度について、PRTR のデータとの関係について解析を行った。

2.2.1. 方法

NMHC の解析対象とした局は、県内に設置された測定局のうち、NMHC および 0x を測定している 5 局（一般局 4 局、自排局 1 局）（図 1-1・表 1-1）とした。

環境大気モニタリング調査は、図 2-2-1-1 に示す 7 地点で実施している。そのうち、経年変化に関する解析には、

東近江地点と自排草津地点のデータを使用し、アルデヒド類の解析には、全 7 地点のデータを使用した。

解析の対象とする成分は、表 2-2-1-1 に示す 45 成分とし、その構造によって、芳香族（9 成分）、含ハロゲン（28 成分）、アルデヒド（2 成分）、その他（6 成分）に分類した。

解析の期間は、調査対象とした成分の大多数の測定結果がそろった 2003 年度から 2021 年度までとした。

滋賀県における VOC 推計排出量は、「揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ報告書」（環境省、2022）のデータを使用した。また、県内におけるアルデヒド類の排出推定濃度は、2017 および 2018 年度における PRTR マップ（独立行政法人製品評価技術基盤機構）のデータを使用した。



図 2-2-1-1 環境大気モニタリング調査実施地点

2.2.2. 結果および考察

図 2-2-2-1 に、測定局における NMHC 濃度および滋賀県の VOC 推計排出量の経年変化を示す。解析期間中、NMHC 濃度は、全局で低下傾向を示した。VOC 推計排出量においても、VOC 排出量は減少傾向を示しており、これらの傾向は、概ね一致していた。

表 2-2-2-1 解析の対象とする環境大気モニタリング調査の成分

グループ	化合物名	グループ	化合物名	グループ	化合物名
芳香族 (9成分)	ベンゼン	含ハロゲン (続き)	フロン114	アルデヒド (2成分)	ホルムアルデヒド
	トルエン		臭化メチル		アセトアルデヒド
	m- & p-キシレン		塩化エチル	その他 (6成分)	アクリロニトリル
	o-キシレン		フロン11		N,Nジメチルホルムアミド
	エチルベンゼン		フロン113		N,Nジメチルアセトアミド
	スチレン		1,1-ジクロロエチレン		酸化エチレン
	1,2,4-トリメチルベンゼン		1,1-ジクロロエタン		n-ヘキサン
	1,3,5-トリメチルベンゼン		シス-1,2-ジクロロエチレン		1,3-ブタジエン
	4-エチルトルエン		1,1,1-トリクロロエタン		
	含ハロゲン (28成分)		トリクロロエチレン	四塩化炭素	
テトラクロロエチレン		1,2-ジクロロプロパン			
ジクロロメタン		シス-1,3-ジクロロプロペン			
塩化ビニルモノマー		トランス-1,3-ジクロロプロペン			
クロロホルム		1,1,2-トリクロロエタン			
1,2-ジクロロエタン		1,2-ジプロモエタン			
塩化メチル		1,1,2,2-テトラクロロエタン			
クロロベンゼン		m-ジクロロベンゼン			
クロロベンゼン		p-ジクロロベンゼン			
フロン12		o-ジクロロベンゼン			

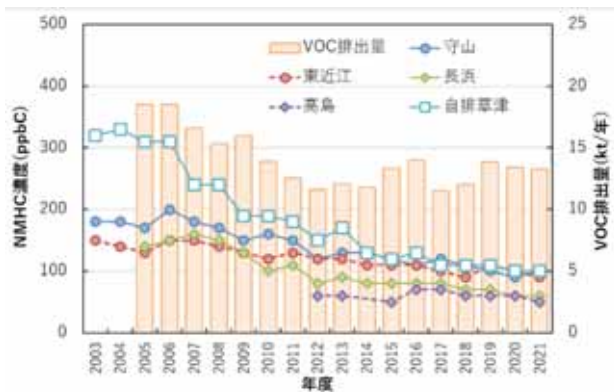


図 2-2-2-1 各測定局における NMHC 濃度と VOC 推計排出量の経年変化 (VOC 推計排出量は、「揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて 令和 4 年 3 月 (揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ検討会)」をもとに作成)

環境大気モニタリング調査の結果と、測定局における NMHC 濃度とを比較するため、解析の対象とした 45 成分についてそれぞれ炭素数による重みづけ (濃度×炭素数) をし、炭素数に換算した濃度 (炭素換算濃度) を算出した。また、調査を行った測定局の NMHC 濃度から、モニタリング調査における VOC 炭素換算濃度の対 NMHC 比率を算出した (図 2-2-2-2)。

炭素換算濃度でみると、成分の 72 %以上が芳香族であった。VOC 炭素換算濃度の経年変化は、東近江・自排草津の両地点ともに、2007 年に大きく低下し、それ以降も低下傾向が認められた。NMHC 濃度および VOC 推計排出量の低下傾向とも整合しており、大気汚染防止法の VOC 排出規制などの効果によるものと考えられた。

NMHC 濃度に対するモニタリング調査成分の比率は、2006 年度までは 42~58 %であったが、2007 年以降、東近

江地点で 14~29 %、自排草津地点で 17~35 %であり、NMHC 濃度に対するモニタリング調査成分の比率が大きく低下していた。このことから、調査成分以外の VOC の比率が上昇し、当該モニタリング調査では把握できていない VOC 成分の比率が高くなったことがわかった。

VOC 成分濃度に、最大オゾン生成能 (MIR : Maximum Increment Reactivity) (Carter, 2010) を乗じて、オゾン生成ポテンシャル (OFP) を算出した (図 2-2-2-3)。

OFP でみると、2 局ともに VOC 調査成分の 96 %以上が芳香族とアルデヒドであった。また、芳香族の OFP は、2006 年度まで概ね全体の 80 %以上と高かったが、それ以降は大きく低下した。一方で、アルデヒドの OFP 比率の低下はわずかであった。このため、VOC 調査成分に占めるアルデヒドの比率は、解析期間中に上昇していることがわかった。

アルデヒド類は、工業原料としての利用や、自動車等の排出ガスなどから人為的に一次排出されるほか、光化学反応により他の VOC から二次生成する。県内におけるアルデヒド濃度の実態を把握するため、環境大気モニタリング調査による実測濃度と PRTR による推定排出量との関係を求めた (図 2-2-2-4)。

アルデヒド類の実測濃度は、調査地点における周辺環境にかかわらずほぼ同程度の値であった。また、PRTR の推定排出量から想定される大気中濃度と比較して、実測濃度は、数倍から数十倍であった。PRTR による推定排出量は、一次排出のみを取り扱っており、二次生成を想定していない。滋賀県におけるアルデヒド類は、一次排出よりも二次生成由来の割合が高いことがわかった。

図 2-2-2-5 に、各地点における 2015 年度から 2019 年度までのアルデヒド類の実測濃度の月別平均値を示す。アルデヒド類の濃度は、全地点において、夏季にピークを持つ

明確な季節変動を示した。このことから、O_x 濃度変動要因の検討にあたっては、二次生成する VOC の影響を考慮す

る必要があると考えられた。

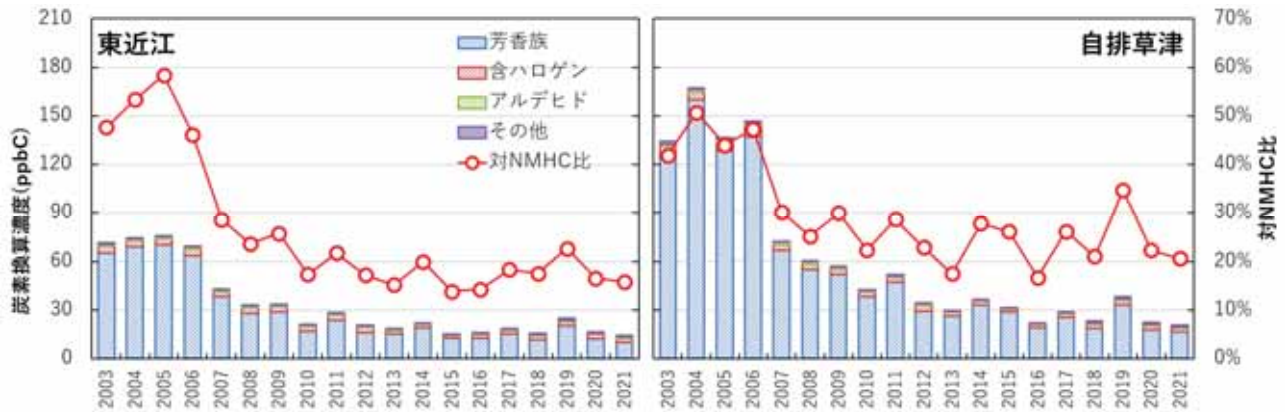


図 2-2-2-2 VOC のグループ別炭素換算濃度と、対 NMHC 比の経年変化



図 2-2-2-3 VOC のグループ別 OFP と、全体に占めるアルデヒド類の比率の経年変化

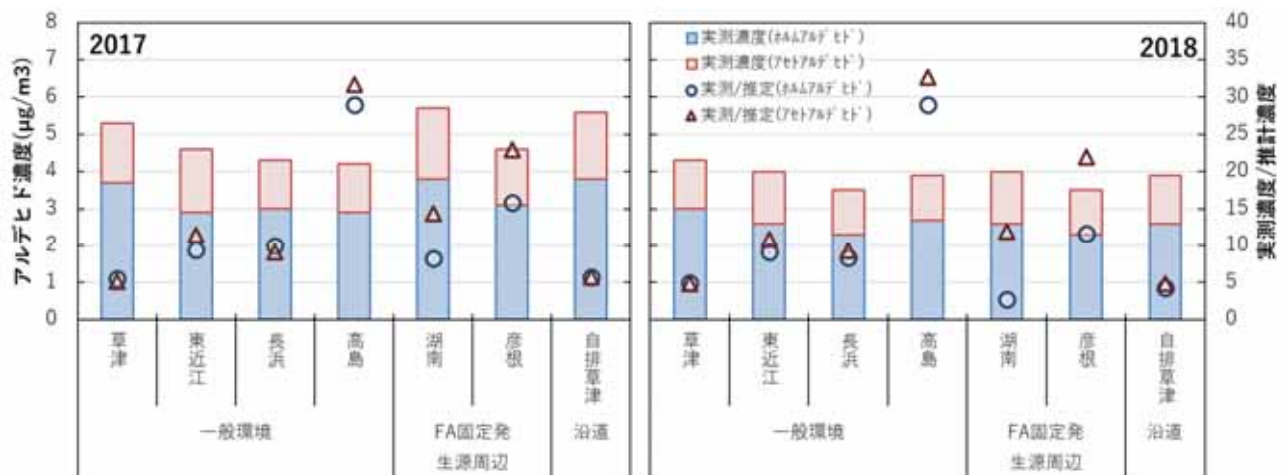


図 2-2-2-4 アルデヒド類の実測濃度および PRTR による推定濃度との関係 (FA はホルムアルデヒドを示す)

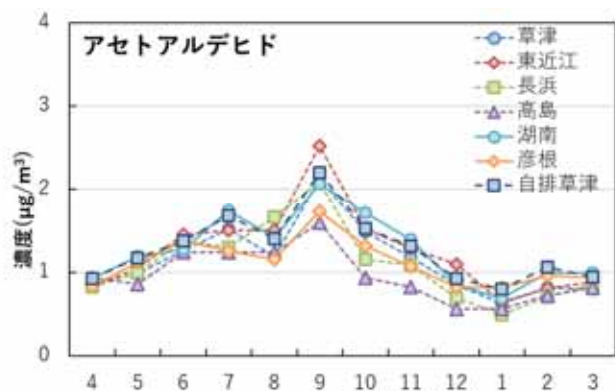
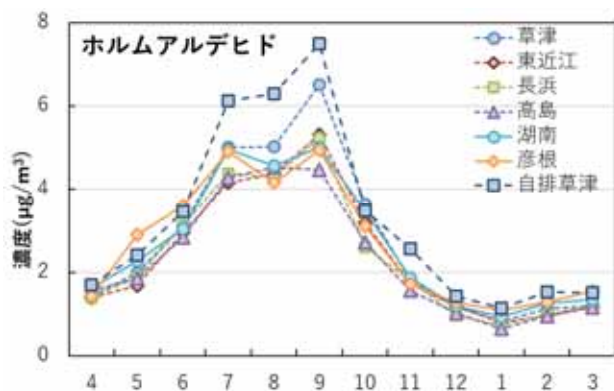


図 2-2-2-5 県内におけるホルムアルデヒド（左）およびアセトアルデヒドの経月変化

2.3. 0x 生成レジームによる前駆物質寄与度の判定

0x は、VOC や NOx を前駆物質として生成されるが、0x の生成量には、NOx と VOC との濃度バランスが影響を及ぼすとされている。すなわち、0x の生成は、NOx 濃度がさほど高くない場合は NOx 濃度に比例して変化し、NOx 濃度が高い場合は VOC 濃度に比例して増加する一方、NOx 濃度に反比例する。これらの領域は、前者が NOx 律速、後者が VOC 律速と呼ばれている。図 2-3-1 に、その概念図を示す。有効な 0x 低減対策をするには、0x 生成が起きている化学的律速領域（0x 生成レジーム）を知る必要がある。

本研究では、測定局による常時監視のデータと環境大気モニタリング調査の結果から、ホルムアルデヒド（HCHO）と NO₂ のデータを用いて、滋賀県内の 0x 生成レジームについて解析を行った。

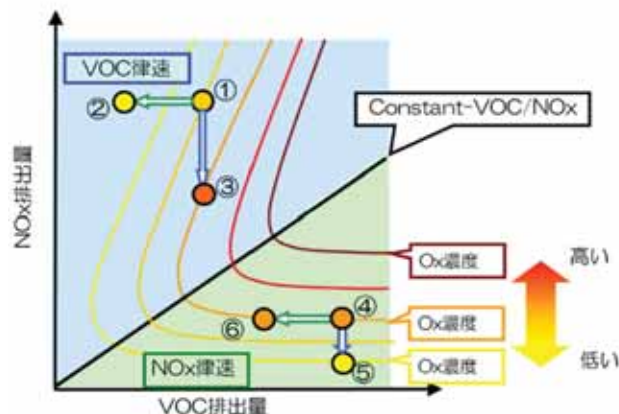


図 2-3-1 0x 生成レジームの概念図（光化学オキシダント検討会報告書（環境省、2017）から抜粋）

2.3.1. 方法

解析の対象とした地点は、測定局（図 1-1）の直近で環境大気モニタリング調査を実施（図 2-2-1-1）している 4 地点（草津・東近江・長浜・自排草津）とした。

解析の期間は、2011 年度から 2020 年度までとし、そのうち 4 月から 10 月までの解析を行った。

0x 生成レジームの判定に使用するデータのうち、HCHO は環境大気モニタリング調査のデータを、NO₂ は測定局による常時監視のデータを使用した。

0x 生成レジームの判定は、Duncan ら（2010）の手法に基づき行った。すなわち、 $HCHO/NO_2 > 2$ の領域を NOx 律速、 $HCHO/NO_2 < 1$ の領域を VOC 律速と判定した。なお、 $1 < HCHO/NO_2 < 2$ の領域は、本研究では、（NOx 律速と VOC 律速の）中間状態と呼ぶこととする。

2.3.2. 結果および考察

図 2-3-2-1 に、2011 年度から 2020 年度までの、解析対象地点での 0x 生成レジームの判定結果を示す。解析の期間において、滋賀県では VOC 律速の状態が多いことがわかった。

その中で、東近江地点は、2012 年 8 月に中間状態となり、2013 年および 2015 年の夏季にも中間状態が観測された。2016 年度以降は、東近江地点以外でも、VOC 律速の範囲にあるものの $HCHO/NO_2$ 比が上昇している地点が多くなり、2017 年度以降は、東近江地点以外でも中間状態が観測されるようになった。2018 年 7 月および 2019 年 8 月には、東近江地点で NOx 律速の状態が観測された。2011 年度と比較すると、特に 2018 年度から 2020 年度において、夏季に NOx 律速や中間状態の観測される頻度が顕著に多くなっていた。

Inoue ら（2019）は、 $HCHO/NO_2$ の対流圏カラム濃度比データを利用して、2005 年当時の日本における現実大気の 0x 生成レジームを判定した。また、経済産業省（2020、2021）では、この Inoue らの結果をもとに、衛星（OMI）データを用いて、2015-16 年の 0x 生成レジームを判定した。

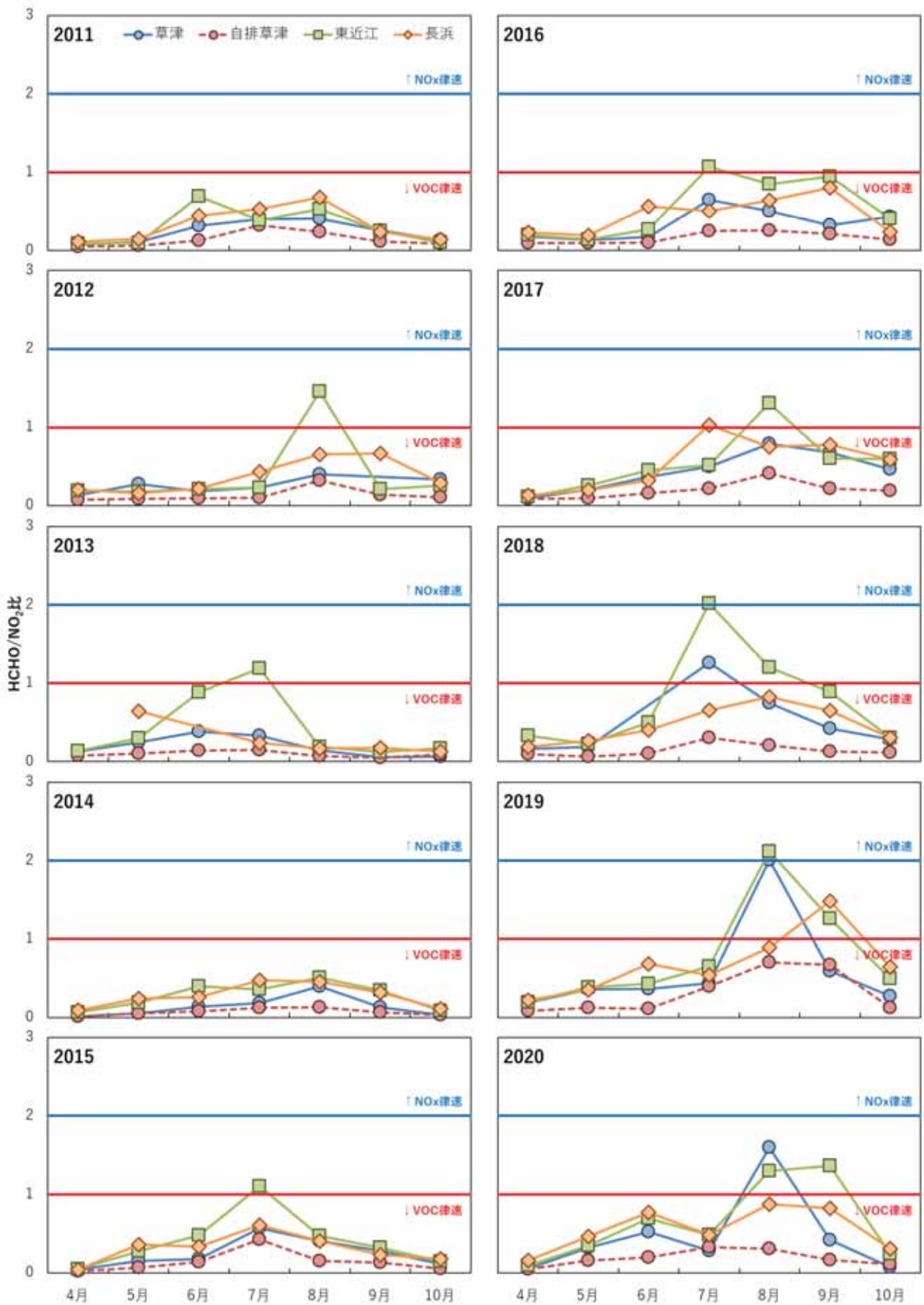


図 2-3-2-1 2011 年度から 2020 年度までの、滋賀県における 0x 生成レジーム

それによると、近畿では、夏季における VOC 律速の比率は減少傾向にあり、また、夏季に比べて春季に VOC 律速の比率が大幅に増加した。本研究における 0x 生成レジームの傾向は、この報告と整合していた。

本研究では、HCHO/NO₂ 比により 0x 生成レジームを判定した。2.2.2 で述べたとおり、滋賀県では、夏季に HCHO 濃度が上昇し、また、OFP では VOC 全体に占めるアルデヒド類の割合が年々高くなっている。このため、夏季に VOC 律速から NOx 律速側に移行している可能性が考えられた。

3. 現地調査による VOC 動態の詳細調査

0x の前駆物質である VOC には様々な成分があり、本研究において、過去のモニタリング調査の解析から、アルデヒド類が夏季に光化学反応により二次生成している可能性が示唆された。また、近年は、環境大気モニタリング調査では把握できていない VOC 成分の比率が高くなっていることがわかった。

2.2 で述べたとおり、VOC は、その成分により 0x の生成能力が異なるため、0x の変動要因を把握するためには、VOC 個別成分の変動を詳細に把握する必要がある。本研究では、多種の VOC 成分について、昼夜連続で試料採取し、分析を行って、VOC 成分の組成の変動等について解析を行った。

3.1. 方法

調査の概略を図 3-1-1 に示す。調査は、表 3-1-1 に示す日程で実施した。試料大気の採取は、大津市柳が崎の琵琶湖環境科学研究センターにおいて、昼間と夜間とに分けて行い、採取の時間は、昼間を 9 時から 17 時までの 8 時間、夜間を 17 時から翌日 9 時までの 16 時間とした。

分析対象成分は、表 3-1-2 に示す 84 成分である。これらの成分を、アルカン (26 成分)、アルケン (8 成分)、芳香族 (16 成分)、アルデヒド (2 成分)、植物起源炭化水素 (3 成分)、その他 (29 成分) に分類した。

試料の採取および分析は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境省、2019) の、容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法および固相抽出-高速液体クロマトグラフ法に準じて実施した。アルデヒド類以外の VOC は、容器 6 L のシリカコーティングキャニスターを加熱洗浄後に十分減圧し、昼間は 10 mL/min、夜間は 5 mL/min の流量に設定したパッシブサンプラーを接続して大気を採取した。採取した試料は、N₂ ガスで加圧し、GC-MS で分析した。アルデヒド類は、昼間、夜間ともに 100 mL/min の流量で大気を吸引し、オゾンスクラパー (waters 社製) を先端に装着したアルデヒド類捕集カートリッジ (SIBATA 社製) に採取した。捕集後のカートリッジから、アセトニ

トリルによりアルデヒド類を抽出し、HPLC で分析した。



図 3-1-1 VOC 昼夜連続測定の概略図

表 3-1-1 VOC 昼夜連続測定の実施期間

調査開始	調査終了
2021年5月24日 17:00 ~	2021年5月28日 17:00
2021年7月26日 17:00 ~	2021年7月30日 17:00
2021年8月2日 17:00 ~	2021年8月6日 17:00
2021年10月25日 17:00 ~	2021年10月29日 17:00
2022年1月31日 17:00 ~	2022年2月4日 17:00
2022年5月23日 17:00 ~	2022年5月27日 17:00
2022年7月25日 17:00 ~	2022年7月29日 17:00
2022年11月14日 9:00 ~	2022年11月18日 9:00

3.2. 結果および考察

測定した VOC84 成分を、アルカン、アルケン、芳香族、アルデヒド、植物起源炭化水素、その他の 6 種類に分類して解析を行った。

図 3-2-1 に、VOC 昼夜連続測定における昼間と夜間の VOC の分類別濃度を示す。VOC 総量では、春季 (5 月) から夏季 (7~8 月) にかけての暖候期は濃度が高くなり、秋季 (10~11 月) から冬季 (1 月) にかけての寒候期は低くなった。昼間と夜間とを比較すると、VOC 総量では明確な差は認められなかった。

図 3-2-2 に、連続測定における VOC の分類別の濃度比を示す。ほとんどの調査でアルカンが最大の比率となり、芳香族が 2 番目の比率であった。アルデヒドは、すべての調査で、夜間に比べて昼間の比率が大きくなり、特に夏季および 2022 年 5 月の調査では、その比率が顕著に大きくなった。夏季におけるアルデヒドの増加は、前述のモニタリング調査の結果と一致した。一方で、アルカンおよび芳香族は、夜間に比べて昼間の比率が低下していることが多かった。

表 3-1-2 解析の対象とする環境大気モニタリング調査の成分

Group	VOC	Group	VOC	Group	VOC
alkane (26)	Isobutane	alkene (8)	1,3-Butadiene	others (29)	Freon12
	n-Butane		1-Butene		Freon114
	Isopentane		trans-2-Butene		Chloromethane
	n-Pentane		cis-2-Butene		Chloroethene
	2,2-Dimethylbutane		1-Pentene		Bromomethane
	2,3-Dimethylbutane		trans-2-Pentene		Chloroethane
	2-Methylpentane		cis-2-Pentene		Freon11
	Cyclopentane		2-Methyl-1-pentene		Freon113
	aromatic (16)	Benzene	1,1-Dichloroethene		
		Toluene	Dichloromethane		
		Ethylbenzene	Acrylonitrile		
		m-&p-Xylene	1,1-Dichloroethane		
		o-Xylene	c-1,2-Dichloroethene		
		Styrene	Chloroform		
		4-Ethyltoluene	1,1,1-Trichloroethane		
		1,3,5-Trimethylbenzene	Tetrachloromethane		
1,2,4-Trimethylbenzene		1,2-Dichloroethane			
Isopropylbenzene		Trichloroethene			
n-Propylbenzene		1,2-Dichloropropane			
3-Ethyltoluene		c-1,3-Dichloropropene			
2-Ethyltoluene		t-1,3-Dichloropropene			
1,2,3-Trimethylbenzene		1,1,2-Trichloroethane			
m-Diethylbenzene		Tetrachloroethene			
p-Diethylbenzene		1,2-Dibromoethane			
aldehyde (2)	Formaldehyde	Chlorobenzene			
	Acetaldehyde	1,1,2,2-Tetrachloroethane			
biogenic (3)	2-Methyl-1,3-butadiene	m-Dichlorobenzene			
	α -Pinene	p-Dichlorobenzene			
	β -Pinene	o-Dichlorobenzene			

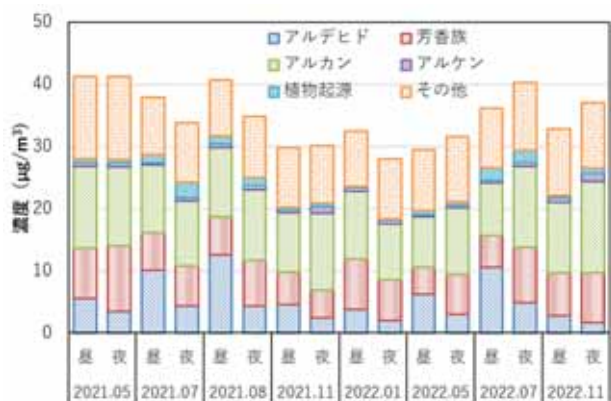


図 3-2-1 昼夜連続測定における VOC の分類別濃度

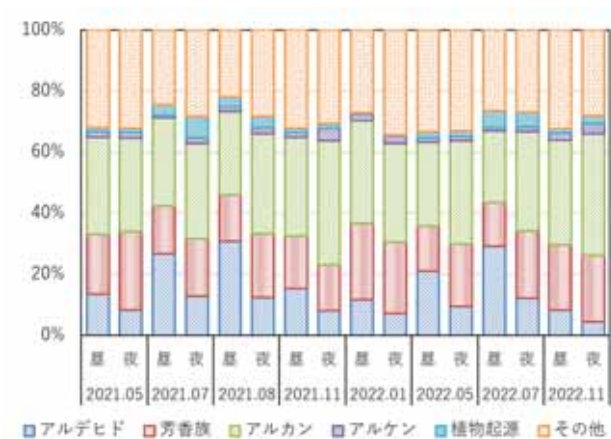


図 3-2-2 昼夜連続測定における VOC の分類別濃度比

図 3-2-3 に、連続測定における分類別の OFP を示す。OFP 総量では、他の季節と比べて夏季に高くなっていった。また、VOC 濃度の総量とは異なり、2022 年 11 月の調査を除いて、すべて夜間に比べて昼間の方が高くなった。

図 3-2-4 に、連続測定における分類別の OFP の比率を示す。アルデヒドと芳香族で概ね 70% となった。アルデヒド類は、全調査で、夜間に比べて昼間に高くなっていった。特に夏季は、アルデヒドだけで 60 % 程度になった。

アルデヒドは、特に夏季および昼間にその濃度が上昇したことから、光化学反応による二次生成が起きているものと考えられた。そこで、琵琶湖環境科学研究センター屋上で測定している紫外線量 (UV-B) のデータを用いて、測定日ごとの昼間の紫外線量とホルムアルデヒド濃度およびアセトアルデヒド濃度との相関を求めた (図 3-2-5)。相関係数 R は、ホルムアルデヒドでは R = 0.84、アセトアルデヒドでは R = 0.76 となり、強い正の相関を示した。このことから、アルデヒドは、一次排出と比べて、大気中で光化学反応によって二次生成しているものの割合が大きいと考えられた。

夏季には、光化学反応によってアルデヒド類が二次生成し、Ox 生成能力を示す OFP も高くなっており、これらは、Ox が増加する要因と考えられた。一方で、過去のモニタリングデータから 7 月の昼間の Ox 生成は抑制されていることが示された。また、Ox 生成レジームは VOC 律速から NOx

律速側に推移しており、VOCのみならずNO_xを削減してもO_xが減少しやすくなることを示している。今後も、O_x生成とアルデヒド類生成との関係など、O_x生成機構の解明に向けては、他の前駆物質も含め、さらなる詳細な調査を進める必要がある。

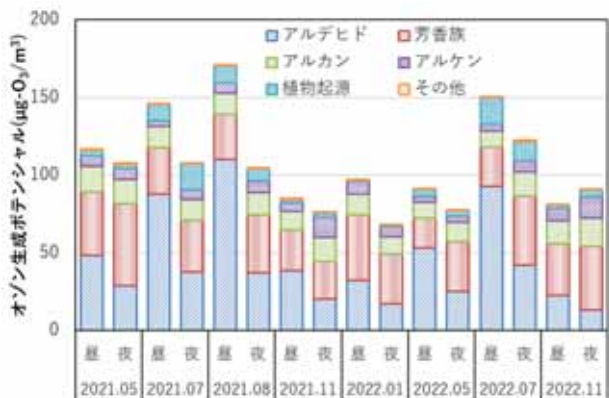


図 3-2-3 昼夜連続測定におけるVOCの分類別オゾン生成ポテンシャル

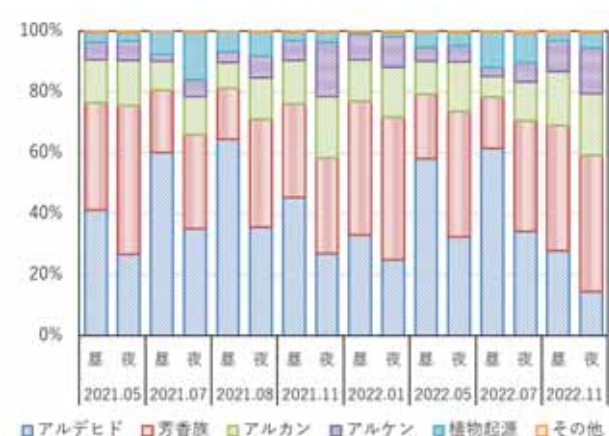


図 3-2-4 昼夜連続測定におけるVOCの分類別オゾン生成ポテンシャルの比率

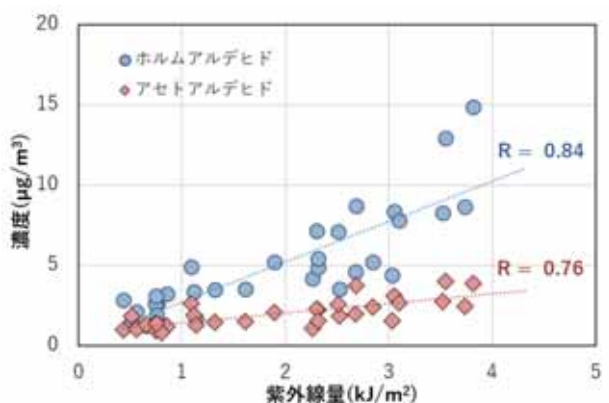


図 3-2-5 昼間における紫外線量とホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドとの関係 (Rは相関係数を示す)

4. PM_{2.5}変動要因の把握

滋賀県のPM_{2.5}は、2015年度以降2018年度まで、全測定局で環境基準を達成しているが、経年変化の傾向は、環境基準値付近で推移している状況にある。PM_{2.5}低減のためにはさらなる知見が必要であるが、主要成分の一つである有機炭素(OC)には未解明の点が多い。第五期中期計画において、秋季にはOCの占める比率が高く、植物燃焼の指標であるレボグルコサン(Lev)も他季に比べて高かったことから、植物燃焼により発生した有機成分の蓄積が、PM_{2.5}濃度上昇に寄与することが示唆された(高取ら、2020)。第六期中期計画では、春季から夏季にかけて光化学反応によってO_xとともに生じる二次生成成分に着目した。OCのうち、水溶性有機炭素成分(WSOC)の一つであるジカルボン酸は、WSOCの中でも存在量が多く、主として光化学反応によって二次生成する成分として知られている。中でもシュウ酸は、ジカルボン酸の中でも存在量が多いことが知られ、大気中に放出された有機化合物が酸化反応などを経て最終的に生成すると考えられている。

本研究では、ジカルボン酸について、試験液調製法の検討を行った。また、PM_{2.5}成分分析調査の結果から、Levとシュウ酸について、PM_{2.5}質量濃度やO_xとの関係について解析を行った。

4.1. 方法

成分測定に使用したPM_{2.5}試料は、2020年度から2022年度までの常時監視成分分析測定において、長浜局で各日9時から翌日9時までの24時間単位で大気を吸引し、直径47mmの石英繊維ろ紙に採取したものを使用した。これらの試料について、「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析マニュアル」(環境省)に準拠し、シュウ酸を含めたイオン成分はイオンクロマトグラフ法で、OCはサーマルオプティカル・リフレクタンス法で、WSOCはNPOC法で、Levは誘導体化/GC-MS法で測定した。

解析に用いるデータは、Levについて2020年度と2021年度、シュウ酸について2022年度のものを使用した。

4.2. 結果および考察

はじめに、ジカルボン酸の試験液調製法の検討結果について述べる。ジカルボン酸のうちコハク酸の誘導体化GC-MS法における試験液は、「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析マニュアル」(環境省、2019)において、Levの試験液調製法により同時分析できることが示されている。当センターにおけるLevの試験液調製法を図4-2-1に示す。しかし、この試験液調製法では、人体に有害なジクロロメタンを使用する。また、ジクロロメタンは環境大気モニタリング調査の測定対象物質でありコンタミネーションの

可能性があることから、これを反応溶媒および抽出溶媒に用いない調製法を検討した。

検討した対象物質を、表 4-2-1 に示す。ケトピニン酸は、中桐ら (2012) がサロゲートとして使用した物質であり、サロゲートとして使用できるかを判断するために検討した。

反応溶媒は、表 4-2-2 に示す 5 種類の溶媒により、対象物質を誘導体化し、そのピーク面積を求めた。図 4-2-2 に、基準溶媒のピーク面積を 1 としたときの、各反応溶媒のピーク面積の比を示す。アセトン/n-ヘキサン(1:1)が、7 物質中 5 物質で最も高い比率となり、それ以外のコハク酸、ケトピニン酸でも基準溶媒と同程度の比率であった。

抽出溶媒は、表 4-2-2 に示す 3 種類の溶媒により、ケトピニン酸をサロゲートとして、ケトピニン酸を除く 6 物質を 1.0 μg および 0.2 μg 添加して試験液を調製し、添加回収試験を行った。図 4-2-3 に、それぞれの濃度における各物質の回収率を示す。この結果、アセトンが、最も良好な回収率を示した。

以上のことから、反応溶媒にアセトン/n-ヘキサン(1:1)を、抽出溶媒にアセトンを採用し、図 4-2-4 に示すようにジクロロメタンを使用しない試験液調製法を確立した。この方法における方法定量下限 (MQL) を算出したところ、表 4-2-3 の結果が得られた。

表 4-2-2 検討した反応溶媒および抽出溶媒

反応溶媒の種類	抽出溶媒の種類
① ジクロロメタン/n-ヘキサン(1:1)※	① ジクロロメタン/メタノール(2:1)※
② アセトン/n-ヘキサン(1:5)	② アセトン/メタノール(2:1)
③ アセトン/n-ヘキサン(1:1)	③ アセトン
④ アセトン	
⑤ アセトニトリル	

※ 基準溶媒：「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分分析マニュアル」に示されている反応溶媒・抽出溶媒を示す。

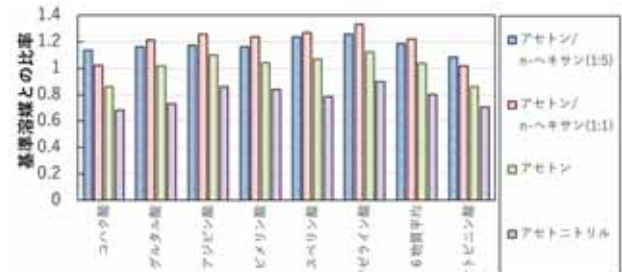


図 4-2-2 検討対象物質におけるジクロロメタン/n-ヘキサン(1:1)に対する反応溶媒のピーク面積の比率

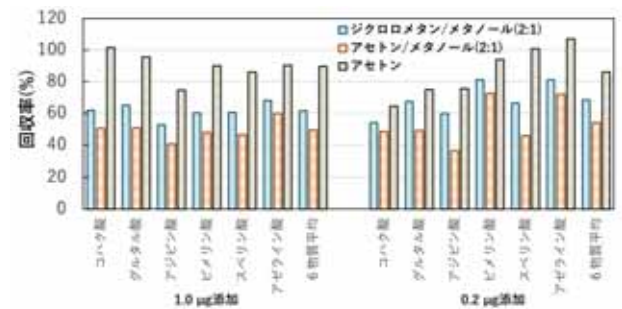


図 4-2-3 それぞれの抽出溶媒における検討対象物質の回収率

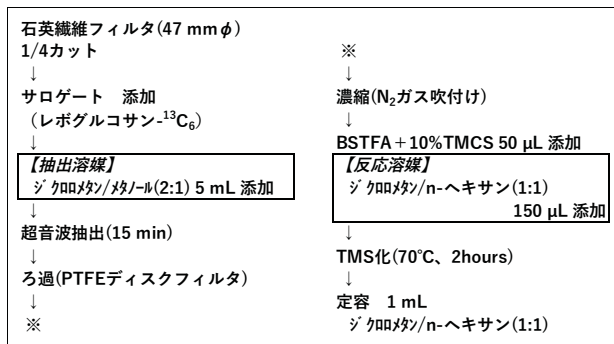


図 4-2-1 レボグルコサン試験液調製法

表 4-2-1 検討対象物質

物質名	分子式	ケトピニン酸構造式
コハク酸	succinic acid	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH
グルタル酸	glutaric acid	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH
アジピン酸	adipic acid	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH
ビメリン酸	pimelic acid	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH
スベリン酸	suberic acid	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH
アゼライン酸	azelaic acid	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH
ケトピニン酸	ketpinic acid	

※ケトピニン酸は、内標準物質として検討

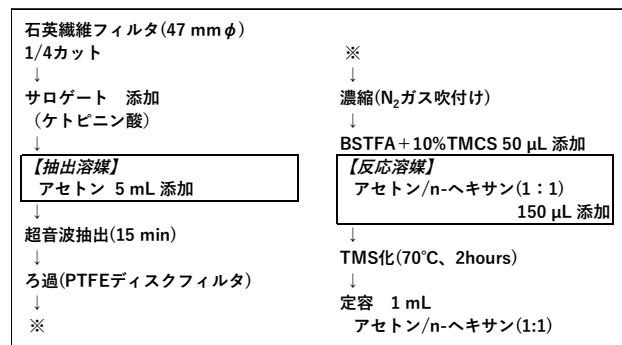


図 4-2-4 ジカルボン酸試験液調製法

表 4-2-3 本研究のジカルボン酸試験液調製法による MQL

	コハク酸	グルタル酸	アジピン酸	ビメリン酸	スベリン酸	アゼライン酸
MQL (ng/m ³)	8.2	1.8	5.3	5.8	7.4	4.8

次に、PM_{2.5}成分分析調査における、Levおよびシュウ酸について、解析を行った結果を報告する。図4-2-5に、2020年度および2021年度におけるLevおよびPM_{2.5}質量濃度と各成分濃度の季節変動を示す。Levは、春季と夏季に低く、秋季と冬季に高くなる傾向を示した。特に2021年度は、秋季および冬季のLev濃度が春季および夏季に比べて6倍程度高くなっていた。秋季のLev濃度は、2020年度が35.1 ng/m³、2021年度が35.9 ng/m³であった。既報（高取ら、2020）では、Lev濃度は、秋季に最も高くなり、2016、2017年度秋季の平均濃度は、86 ng/m³であった。これと比較すると、Lev濃度は大きく減少していることがわかった。また、冬季のLev濃度は、2020年度が34.8 ng/m³、2021年度が40.9 ng/m³であり、2016、2021年度冬季平均濃度と同程度の値であった。

図4-2-6に、2022年度におけるシュウ酸イオン（以下、「シュウ酸」とする。）の濃度とPM_{2.5}質量濃度との日間変動を示す。シュウ酸濃度は、PM_{2.5}質量濃度と同じ傾向の変動を示した。また、2022年度のシュウ酸濃度は、春季に最も高くなる傾向にあり、秋季、夏季、冬季の順で低くなる傾向が認められた。春季や秋季に、シュウ酸が高濃度にな

る季節傾向は、西山ら（2017）や岩田ら（2018）の報告と一致していた。春季から秋季にかけて、シュウ酸は、PM_{2.5}の変動に大きく関係していると考えられた。

図4-2-7に、各季節におけるシュウ酸濃度とPM_{2.5}質量濃度との相関を示す。各季節ともに強い相関が認められた。また、PM_{2.5}に占めるシュウ酸の比率は、春季と秋季が最も高く、次に夏季であり、冬季は最も低かった。春季と秋季に、シュウ酸が生成されやすいことがわかった。

図4-2-8に、2022年度におけるシュウ酸濃度と0x日最大濃度および日平均濃度との日間変動を示す。また、図4-2-9に、各季節におけるシュウ酸濃度と0x日最大濃度との相関を示す。シュウ酸濃度と0x濃度は、概ね同じ傾向の変動を示した。各季節におけるシュウ酸濃度と0x最大濃度とには、春季および秋季で強い相関があり、夏季もデータは少ないが強い相関があった。このことから、シュウ酸が、光化学反応によって二次生成されていることが示唆された。PM_{2.5}における光化学二次生成物質として、シュウ酸をモニタリングすることは、有用であると考えられた。

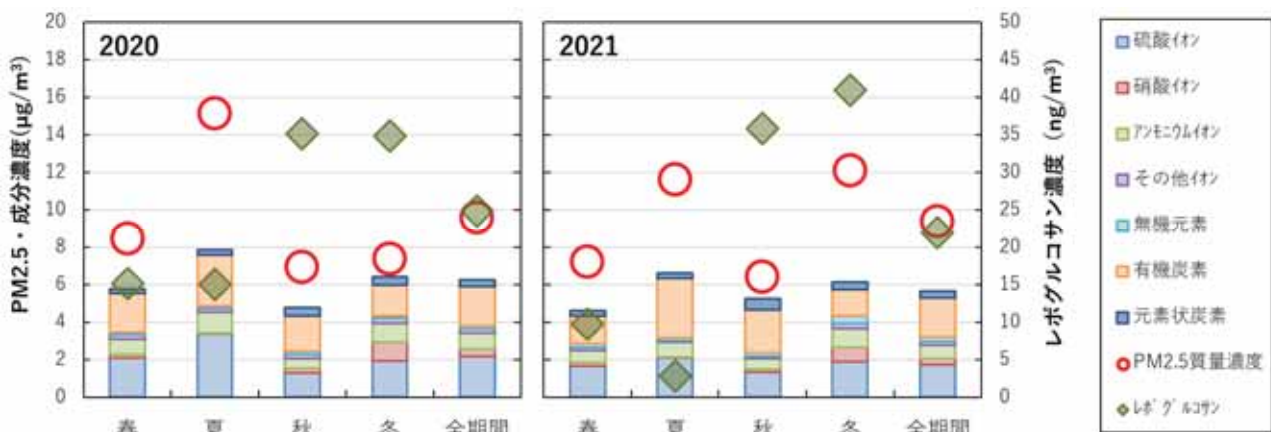


図4-2-5 PM_{2.5}中のレボグルコサン濃度およびPM_{2.5}質量濃度と成分濃度の季節変動

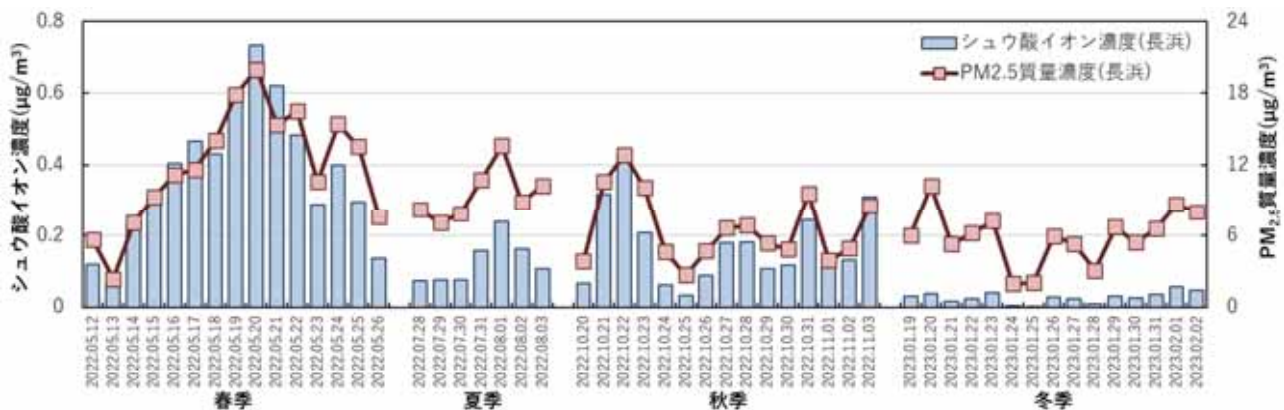


図4-2-6 2022年度におけるシュウ酸イオン濃度とPM_{2.5}質量濃度の日間変動

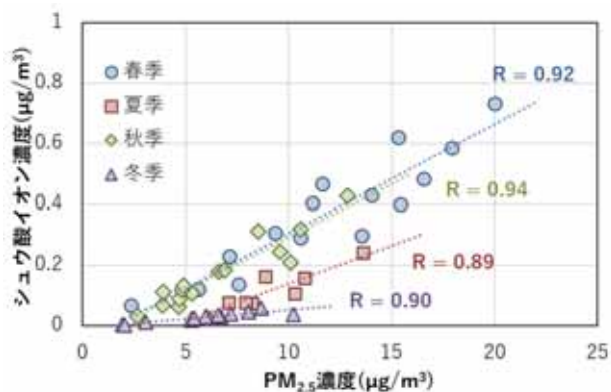


図 4-2-7 シュウ酸イオン濃度と PM_{2.5} 質量濃度の各季節における相関 (R は相関係数を示す)

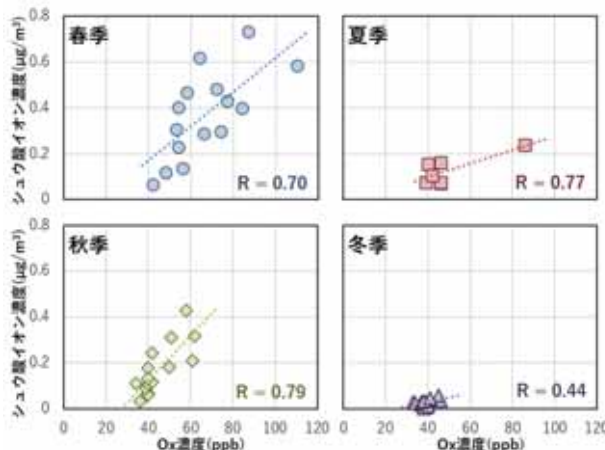


図 4-2-9 2022 年度の各季節におけるシュウ酸イオン濃度と Ox 日最高値との相関 (R は相関係数を示す)

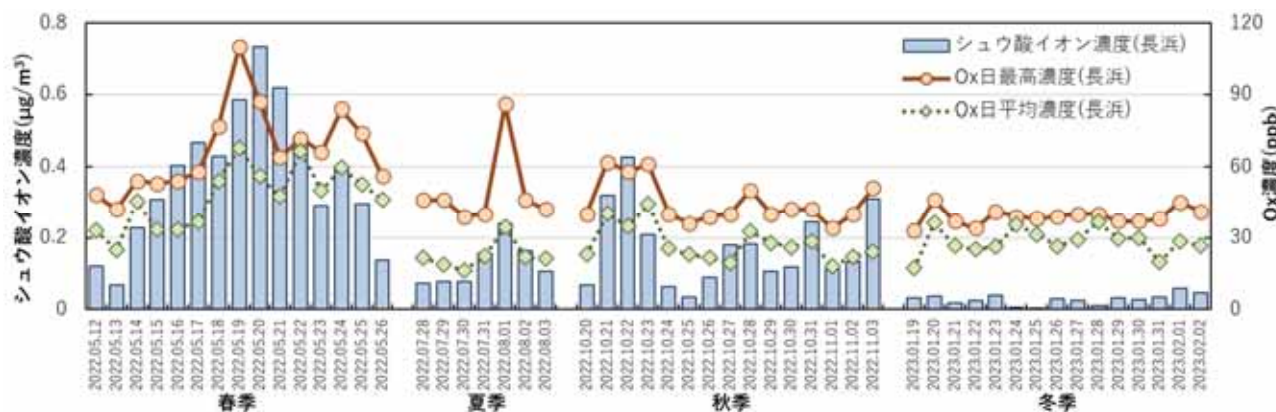


図 4-2-8 2022 年度におけるシュウ酸イオン濃度と Ox 濃度の日間変動

5. まとめ

- NO_x 濃度が全県で低下し、PO 濃度が地域の多くで低下したことから、近年の Ox 濃度の変動は、NO タイトレーション効果の影響が小さくなったためと考えられた。
- Ox は、7 月の昼間に生成が抑制されていることがわかった。夜間の Ox 濃度の変動は、NO タイトレーション効果の影響が小さくなったためと考えられた。
- VOC 濃度は、全県的に低下傾向が認められた。また、環境大気モニタリング調査では把握できていない VOC 成分の比率が高くなっていることが明らかになった。
- 環境大気 VOC 中のアルデヒド類の比率は、上昇傾向にあった。また、その濃度は、周辺環境にかかわらずほぼ同程度であり、夏季にその濃度が上昇していることから、光化学反応による二次生成の可能性が示唆された。
- Ox 生成レジームでは、滋賀県は、概ね VOC 律速の領域であったが、近年、夏季に NO_x 律速や中間状態を観測することが多くなってきたことから、夏季におけるアルデヒド類の増加が影響している可能性が考えられた。

- VOC 昼夜別連続測定の結果、アルデヒド類が夏季の昼間に増加していた。一方で、アルカンおよび芳香族は、夜間よりも昼間に濃度が減少する傾向がみられた。
- OFP では、アルデヒド類の比率が、夏季の昼間に約 60 % と高くなった。紫外線量と強い相関もあり、アルデヒド類が光化学反応によって増加しているものと考えられた。
- PM_{2.5} の二次生成の指標であるジカルボン酸について、ジクロロメタンを使用しない試験液調製法を確立した。
- PM_{2.5} の植物燃焼の指標の一つである Lev の濃度は、2021 年度、暖候期と比較して寒候期の方が 6 倍程度高くなっていた。秋季の Lev 濃度は、既往調査と比較して大きく減少した。
- PM_{2.5} の二次生成の指標の一つであるシュウ酸の濃度は、春季に最も高くなった。PM_{2.5} 全体に占めるシュウ酸の比率は、春季と秋季で大きくなった。シュウ酸は、春季から秋季にかけて PM_{2.5} の変動に大きく関係し、春季と秋季に生成されやすいことがわかった。

・シュウ酸濃度と O_x 濃度は、概ね同様の変動傾向がみられた。春季から秋季にかけて、シュウ酸濃度と O_x 濃度との間には強い相関がみられた。PM_{2.5} の光化学二次生成物質としてシュウ酸をモニタリングすることは、有用であると考えられた。

6. おわりに

第六期中期計画では、O_x および PM_{2.5} の濃度変動要因の把握についての検討を行った。O_x の生成や濃度変動には、アルデヒド類が深く関連することが示唆された。第七期中期計画では、O_x 生成とアルデヒド類生成との関係など、O_x 生成機構の解明に向け、他の前駆物質も含め、さらなる詳細な調査を進める。

PM_{2.5} については、光化学二次生成物質として、ジカルボン酸、特にシュウ酸をモニタリングすることは有用と考えられた。今後も引き続き、PM_{2.5} のモニタリングを継続して行う。

7. 謝辞

本研究の解析の一部は、国立環境研究所と地方環境研究所とのⅡ型共同研究「光化学オキシダントおよび PM_{2.5} 汚染の地域的・気象的要因の解明」(2019-2021 年度)での成果を用いた。共同研究に参画された国立環境研究所と地方環境研究所の皆様に感謝します。

8. 引用文献等

Carter, W. P. L. (2012) : Updated chemical mechanisms for airshed model application, revised final report to the California air resources Board.
<https://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/mir2009.htm>

独立行政法人製品評価技術基盤機構 : PRTR マップ

<https://www.prtrmap.nite.go.jp/prtr/top.do>

Duncan, B. N., Yoshida, Y., Olson, J. R., Sillman, S., Martin, R. V., Lamsal, L., Hu, Y., Pickering, K. E., Retscher, C., Allen, D. J. and Crawford, J. H. (2010) : Application of OMI observation to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation. *Atmospheric Environment*, 44 : 2213-2223.

福岡有希子・小宇佐友香・浅木麻衣子・小林芳久・高橋和清・國分優孝・星純也・坂元宏成・後藤有紗・島美倫・中井里史 (2020) : 東京湾岸地域における風向別 VOC 濃度割合を用いた発生源地域の推定. *大気環境学会誌*, 55 (2) : 92-99.

Inoue, K., Tonokura, K. and Yamada, H. (2019) :

Modeling study on the spatial variation of the sensitivity of photochemical ozone concentrations and population exposure to VOC emission reductions in Japan. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 12 : 1035-1047.

板野泰之 (2006) : 都市大気における光化学オキシダント問題の新展開. *生活衛生*, 50 (3) : 115-122.

岩田杉夫・梶田奈穂子・黒木誠・岡崎広史・尾関由衣 (2018) : 愛知県における PM_{2.5} 中のシュウ酸に関する考察. *愛知県環境保健調査センター所報*, 46 : 1-6.

ジェイコブ D. J. (2002) : 大気化学入門 (近藤豊訳). 東京大学出版会, 東京.

環境省 (2012) : 光化学オキシダント調査検討会報告書 (平成 24 年 3 月).

https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant.html

環境省 (2017) : 光化学オキシダント調査検討会報告書 (平成 29 年 3 月).

https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant.html

環境省 (2019) : 平成 30 年度 大気汚染物質 (有害大気汚染物質を除く) に係る常時監視測定結果.

<https://www.env.go.jp/air/osen/index.html>

環境省 (2019) : 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 31 年 3 月 (令和 5 年 5 月改定)).

<https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>

環境省 (2019) : 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル.

<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>

環境省 (2020) : 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ報告書 (令和元年度).

<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory.html>

環境省 (2022) : 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ報告書 (令和 3 年度).

<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory.html>

経済産業省 (2020) : 令和元年度 VOC 排出削減効果の定量的評価に関する調査報告書 (令和 2 年 3 月).

<https://www.meti.go.jp/policy/voc/index.html>

経済産業省 (2021) : 令和 2 年度 VOC 排出削減効果の定量的評価に向けた検討等業務報告書 (令和 3 年 3 月).

<https://www.meti.go.jp/policy/voc/index.html>

木村富士夫 (1978) : 近似解法による NO, NO₂, O₃ の反応拡散モデル. *大気汚染学会誌*, 13 (2) : 67-75.

木村富士夫・椎橋正幸 (1988) : 定常近似法による NO, NO₂ の反応拡散モデルの長期変動濃度への適用. *大気汚染学*

- 会誌, 23 (1) : 41-51.
- 熊谷貴美代 (2013) : 関東内陸における大気エアロゾル中の有機指標成分の挙動. 第 39 回酸性雨問題研究会シンポジウム講演要旨集 : 10-13.
- 中桐未知代・林隆義・野村茂・小川登・深見武史・中桐基晴 (2012) : 環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子状物質 PM_{2.5} による大気汚染) —第 9 報 PM_{2.5} 中のレボグルコサン等の分析法と県内の存在状況—. 岡山県環境保健センター年報, 36 : 9-16.
- 西山亨・岩崎誠二・寺本佳宏・佐藤邦彦・阪本品子・川合行洋 (2017) : 三重県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 中のジカルボン酸の調査について. 三重県保健環境研究所年報, 19 : 55-61.
- 大原利眞編 (2010) : 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究. 国立環境研究所研究報告 第 203 号 (R-203-2010).
- 園正・服部達明・三田村徳子・五十嵐恵子 : 大気環境の現状評価に関する解析モニタリング -MM5/CMAQ の連携システムによる大気の解析 (近畿・滋賀県域) -. 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター研究報告書, 7 : 219-228.
- 高取惇哉・三田村徳子・瀧野昭彦・南真紀・江下舞 (2020) : PM_{2.5} 等の大気汚染物質に係る濃度変動の挙動把握. 琵琶湖環境科学研究センター研究報告書, 16 : 201-217
- 高取惇哉・金森信厚・川上七恵・小河大樹・平澤幸代・高倉尚枝・西村理恵・山本真緒・熊谷貴美代・菅田誠治 (2021) : 東海近畿地域における近年の光化学オキシダントの変化傾向. 第 62 回大気環境学会年会講演要旨集 : 320.
- 山本勝彦 (2014) : 大阪における光化学オキシダント生成レジームに関する考察. 大阪府立環境農林水産総合研究所研究報告, 1 : 9-14.
- 吉門洋 (2019) : 都市圏周辺のオゾン濃度変化と NO タイトレーション (首都圏を中心に). 大気環境学会誌, 54 (5) : 185-193.