

スモッグチャンバーを使用した都内実大気に対する 紫外線の照射試験について

内田 悠太 上野 広行 石井 康一郎 齊藤 伸治
横田 久司 秋山 薫

1 はじめに

シミュレーションモデルを用いた推定によると、主に都心部では、オゾン濃度はVOCの排出量削減に伴って減少することが報告されている¹⁾。そのため、都内の実大気にVOCを添加し、紫外線を照射すると、オゾン濃度は増加する可能性が考えられる。この増加量は、添加するVOC成分に依存すると予想される。よって、様々な成分やVOCを含む発生源排出ガスを添加した場合のそれぞれの増加量を比較することで、オゾン生成に影響の大きい成分や発生源に関する知見が得られると期待される。そこで今回は予備試験として、単一のVOC成分を添加し紫外線を照射した時に、添加成分がオゾン生成等に与える影響を調査したので報告する。

2 調査方法

(1) チャンバー試験の方法

今回は捕集バッグに実大気を採取し、スモッグチャンバー室内でこのバッグに対し紫外線を照射する方法を採用した。捕集バッグは、フッ素樹脂製のFEPバッグ（容量：400L）を使用した。試験に用いた大気は、東京都環境科学研究所の敷地内で3月7日午前9時から約20分間かけて採取した。

添加するVOC成分はトルエンとし、トルエンの添加がオゾンや他のVOC成分へ及ぼす影響について評価した。トルエンの選定理由は、大気中におけるVOCの主要成分の1つであり、かつオゾン生成効率が高くオゾン生成への寄与が大きいとみられているためである。採取した大気中のトルエン濃度は4.4ppbであり、これに対し濃度が55ppbとなるようトルエンを添加した。今回は、オゾン濃度に明確な変化が見られることを期待して比較的多量のトルエンを添加したが、添加量については今後検討の余地がある。トルエン添加と未添加の2つの試料大気に対して、紫外線を370分照射した。照射時間は、実環境におい

て太陽光の照射が始まる朝方から、一般的にオゾン濃度が最高値を示す日中までの時間を参考に決定した。

(2) 分析対象成分および分析方法

ア VOC

紫外線照射前、照射30分後、照射370分後の計3回、バッグ内の空気を6Lのキャニスタに分取した。分析は、FIDを備えたGC-MSにより行った。アルデヒド類の採取は、紫外線照射前と照射370分後の計2回実施した。分析は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン捕集管採取-高速液体クロマトグラフ法により行った。

イ オゾン

適宜、バッグ内の空気を紫外線吸光光度法による自動測定機に送気し、濃度を測定した。

ウ NOx

適宜、バッグ内の空気を化学発光法による自動測定機に送気し、濃度を測定した。

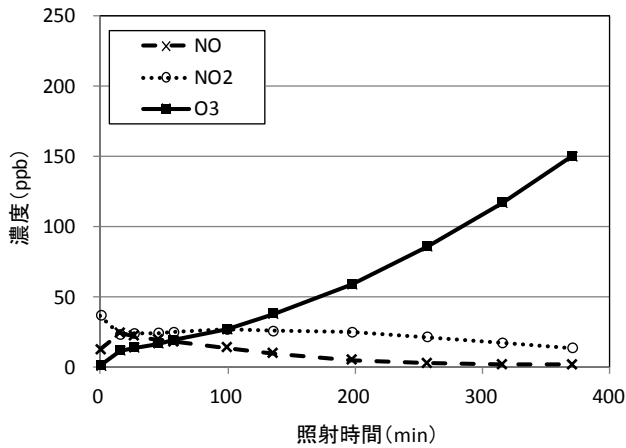
3 結果

(1) 光源の紫外線強度

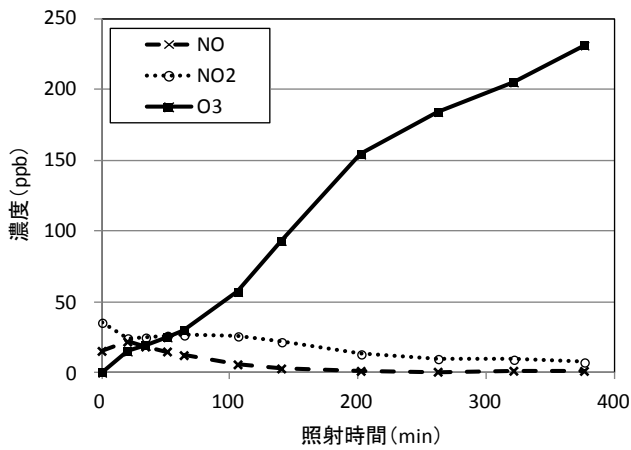
スモッグチャンバーの光源には紫外線ランプが使用されており、光源から発する紫外線の強度は、NO₂の光解離反応（式(1)）における反応速度定数 k_1 （min⁻¹）が目安となる²⁾。



FEPバッグにNOガスを封入し、紫外線照射後にオゾン、NO、NO₂が定常状態になった時の濃度から k_1 を算出すると、0.35min⁻¹であった。昨年度実施のチャンバー試験³⁾で使用した簡易的な光源（ $k_1=0.29\text{min}^{-1}$ ）と比べると紫外線強度は向上していた。



(a) トルエン未添加 (トルエン濃度 : 4.4ppb)



(b) トルエン添加 (トルエン濃度 : 55ppb)

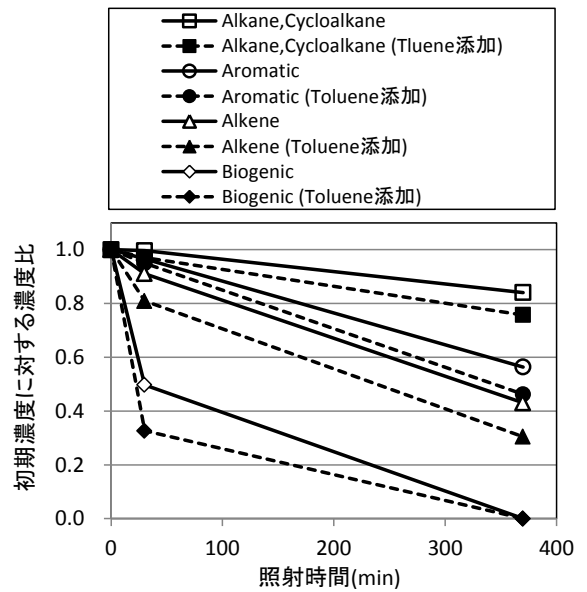
図1 オゾン濃度、NOx濃度の経時変化

(2) オゾンの濃度変動について

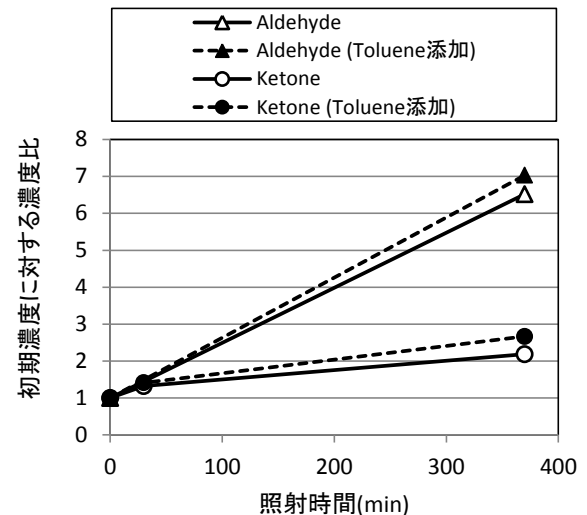
紫外線照射によるオゾンとNOxの濃度変化を図1に示す。オゾンは紫外線照射前にはほとんど存在していなかったが、紫外線の照射に従い濃度が上昇した。トルエンを添加した大気についてみると、370分照射後のオゾン濃度は231ppbとなり、添加していないものと比べて約80ppb高かった。

(3) VOCの濃度変動について

初期濃度に対する紫外線照射後の濃度比を化学種別に図2に示す。紫外線の照射によってアルケン、アルカン、芳香族、植物起源は濃度が次第に減少していった。特に植物起源炭化水素 (イソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、およびリモネン) は、370分照射すると検出下限値未満となった。一方、アルデヒドとケトンは紫外線の照射によ



(a) アルカン、アルケン、芳香族、植物起源



(b) アルデヒド、ケトン

図2 VOC濃度の経時変化

って濃度が増加していた。以上の結果より、アルケン、アルカン、芳香族および植物起源の各成分が光化学反応を起こし、アルデヒドやケトンが二次生成されたと考えられる。

トルエン添加の影響をみると、トルエンを加えることでVOCの減少量が大きくなり (図2(a))、反対にアルデヒドとケトンはトルエンを添加した方が濃度は増加していた (図2(b))。この現象についてより詳細に解析するため、成分ごとにトルエン添加の影響を評価した (図3)。その結果、測定した全てのアルケンと芳香族成分

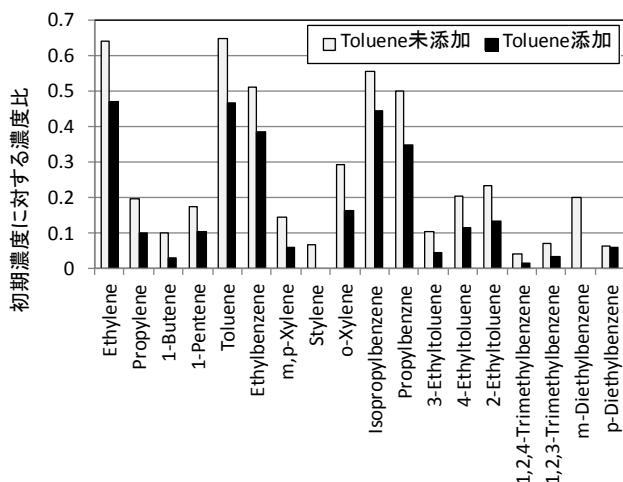


図3 370分照射後の成分別のVOC濃度比

において、トルエンを添加した方が紫外線照射後の濃度は小さくなっており、より反応が進行していることがわかった。トルエンについても、トルエンを添加した方が、初期濃度に対する紫外線照射後の濃度比は小さかった。トルエンを添加した方が紫外線照射後のオゾン濃度は高いため、オゾンによるVOCの分解反応が相対的に速やかに進行した可能性が考えられる。

4 まとめ

都内で採取した実大気にトルエンを添加し、紫外線を照射したところ、添加していないものと比べオゾン濃度の上昇がみられた。VOCについては、トルエンを添加した系の方がより反応が進行していた。VOCは成分ごとに反応性が異なるため、様々な成分や発生源排出ガスを実大気に添加し、オゾン生成等への影響を比較検討するためには、ベースとなる実大気に同一組成のものを用いる必要がある。そのために、実大気は同一地点・同一時刻に採取したものとし、それぞれ異なる成分を添加した複数のバッグに対して、同時に紫外線を照射する方法が考えられる。また、実大気へのVOCの添加量等の諸条件を最適化していきたいと考える。

参考文献

1) 井上和也ら、関東地方における夏季地表オゾン濃度のNOx、VOC排出量に対する感度の地理分布、第I報 大小2種類の植物起源VOC排出量を入力した場合の数値シミュレーションによる推定、大気環境学会誌、45、pp.183-194 (2010)

2) H. Akimoto et.al., Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System, *American Chemical Society*, 13, pp.53-58(1979)
 3) 内田悠太ら、首都圏における大気中VOC成分のオゾン生成への寄与、東京都環境科学研究所年報2011、pp.23-32