東京都における夏・冬季の揮発性有機化合物の濃度変動について

内田 悠太　上野 広行　石井 康一郎　齊藤 伸治
横田 久司　秋山　薫　鈴木 智絵*
（*非常勤研究員）

要　旨

光化学オキシダント生成の原因物質である揮発性有機化合物濃度の季節的な特徴を把握するため、東京都内で夏季と冬季に集中観測を行った。今回の観測では、従来測定対象とされてこなかった 17 成分を追加し、計 128 成分の VOC を測定した。今回追加した成分の OH ラジカル反応性における寄与は 10-13%であり、これまでに存在が指摘されていた未知の VOC 成分の一部が同定された。観測された夏季の成分濃度についてオゾン生成効率を加味して評価すると、アルデヒド類やトルエン、イソペンタン、エチレンの割合が大きかった。成分濃度を季節別に比較すると、夏季に C_4-C_7 のアルカン・アルケン類および ETBE の濃度が上昇する傾向にあった。これらは自動車の燃料油に多く含有される成分であり、気温の上昇に伴う蒸発によってこれら成分の排出量が増加するものと考えられた。

キーワード：揮発性有機化合物（VOC）、光化学オキシダント、オゾン、季節変化

Seasonal variation of volatile organic compounds in Tokyo

UCHIDA Yuta, UENO Hiroyuki, ISHII Koichiro, SAITO Shinji,
YOKOTA Hisashi, AKIYAMA Kaoru, SUZUKI Chie*
(*Associate researcher)

Summary

In order to evaluate seasonal variation of ambient atmospheric concentration of volatile organic compounds (VOCs), we conducted observation of VOCs. 128 VOCs were measured in Tokyo during summer and winter. Contribution for OH reactivity of 17 VOCs newly added to list of investigation were 10-13%. Components with the high ozone formation potential in summer were aldehydes, toluene, isopentane and ethylene. Concentrations of C_4-C_7 alkane, alkenes and ETBE increased in summer. The result suggested that emission of evaporative gas from gasoline was promoted with rise of temperature.

Key Words：Volatile Organic Compounds(VOCs), photochemical oxidant, ozone, seasonal variation

1　はじめに

光化学オキシダント（Ox）の原因物質である窒素酸化物濃度と揮発性有機化合物（VOC）の指標となる非メタン炭化水素（NMHC）濃度は経年的に減少している[1)]。Oxについても、近年は夏季昼の1時間値の98パーセンタイル値は減少傾向にあることが明らかとなっており[2)]、これまでに実施されてきた原因物質削減対策の効果がある程度現れてきている。しかし、東京都における平成22年度の光化学スモッグ注意報の発令日数は20日であり[3)]、未だOxによる大気汚染問題の解決には至らない状況である。

Oxの原因物質のうち、VOCは大気中に数多くの成分が存在しており、成分ごとに光化学反応性は異なることが知られている。よって、大気中のVOCについて成分構成を把握し、Ox生成に影響の大きな成分を特定することは重要である。これまでに当研究所では、都内で大気環境中VOCの多成分観測を実施してきた[4,5)]。その結果、季節ごとに特徴的な濃度変動をしていることがある程度判明してきた。一方で、大気中のVOC濃度は日々変化する気象条件や発生源からの排出の影響を受けている。そのため、都内におけるVOC濃度変動に関する典型的な特徴を把握するためには観測データを蓄積していく必要がある。しかしこれまで行ってきた観測では、季節ごとの観測日数は十分ではなかった。そこで、都内のVOC濃度について詳細な知見を得るため、Oxが高濃度となる夏季と、その比較としての冬季に集中観測を行ったので報告する。

表1　調査概要

季節	調査期間	時間帯		雨天日	欠測	有効観測日数
		昼	夜			
夏季	2011/7/25～8/12	9～17	17～翌9	7/28～31 8/3, 4, 5	8/9～11	9
冬季	2012/2/6～2/12	9～16	16～翌9	2/6, 2/7		5

2　調査方法

（1）調査地点・調査日時・解析対象日

調査の概要を表1に示す。調査は狛江市中和泉の一般環境大気測定局で実施した。観測中に降雨のあった夏季7日間、冬季2日間は、解析の対象から除外した。なお、8/9～8/11の期間中、比較的炭素数の大きいアルカンと芳香族類の濃度が著しく増加しており、炭素数9以上の成分の濃度はそれ以外の期間と比べて約3～47倍であった。この濃度上昇は、特に8/11のNMHCの濃度に表れており、13時にピークを示していた（図1）。しかし、狛江の周辺測定局においては、8/11のNMHC濃度に顕著な変動は認められなかった。よって、この事例は狛江の近傍

表2　測定対象成分

化学種	成分
Alkane, Cycloalkane	Ethane, Propane, isobutane, *n*-Butane, Isopentane, *n*-Pentane, 2,2-Dimethylbutane, 2,3-Dimethylbutane, 2-Methylpentane, 3-Methylpentane, *n*-Hexane, 2,4-Dimethylpentane, 2-Methylhexane,2,3-Dimethylpentane, 3-Methylhexane, 2,2,4-trimethylpentane *n*-Heptane, 2,3,4-Trimethylpentane, 2-Methylheptane, 3-Methylheptane, n-Octane, n-Nonane, n-Decane, n-Undecane, Cyclopentane, Methylcyclopentane, Cyclohexane, Methylcyclohexane
Alkene	Ethylene, Propylene, trans-2-Butene, 1-Butene, cis-2-Butene, 1-Pentene, trans-2-Pentene, cis-2-Pentene, 1,3-Butadiene, 2-Methyl-1-pentene, 3-Methyl-1-butene*, 2-methyl-1-butene*, 2-methyl-2-butene*, trans-1,3-pentadiene*, cis-1,3-pendadiene*, trans-2-hexene*, cis-2-hexene*, trans-3-hexene*, cis-3-hexene*, trans-3-methyl-2-pentene*, cis-3-methyl-2-pentene*, 1-Heptene*, Isobutene*
Aromatic	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *m,p*-Xylene, Stylene, *o*-Xylene, Isopropylbenzene, Propylbenzne, 3-Ethyltoluene, 4-Ethyltoluene, 1,3,5-Trimethylbenzene, 2-Ethyltoluene, 1,2,4-Trimethylbenzene, 1,2,3-Trimethylbenzene, m-Diethylbenzene, p-Diethylbenzene
Biogenic	Isoprene, alpha-Pinen, Camphene, beta-Pinene, Limonene
Oxgenated hydrocarbons	Acetone, Methylethylketone, Methyl-iso-butylketone, Methylacetate, Ethylacetate, Butylacetate, Methyl-tert-butylether, ETBE*, Isopropanol, *n*-Propanol, Isobutanol, *n*-Butanol, Formaldehyde, Acetaldehyde, Propionaldehyde*, Butylaldehyde*
Halide	Chloromethane, Vinylchloride, Bromomethane, Ethylchloride, 1,1-Dichloroethene, Dichloromethane, 3-Chloro-1-propene, 1,1-Dichloroethane, cis-1,2-Dichloroethylene, Chlorofolm, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1,-Trichloroethane, Carbontetrachloride, 1,2-Dichloropropane, Trichloroethylene, cis-1,3-Dichloropropene, trans-1,3-Dichloropropene, 1,1,2-Trichloroethane, 1,2-Dibromoethane, Tetrachloroethylene, Chlorobenzene, 1,1,2,2-Tetrachloroethane, Benzylchloride, m-Dichlorobenzene, *p*-DiChlorobenzene, *o*-Dichlorobenzene, 1,2,4-Trichlorobenzene, Hexachloro-1,3-butadiene
Fluorocarbons	HCFC-22, CFC-12, HCFC-142, CFC-114, HCFC-123, CFC-11, HCFC-141, CFC-113, HCFC-225ca, HCFC-225cb
Others	Acetylene, Acrylonitrile

*新たに測定対象に加えた成分

での排出に起因している可能性が高かった。今回の観測は典型的な濃度変動を把握することを目的としていること、高濃度をもたらした発生源が不明であり厳密にどの成分に影響が及んでいたかは定かではないことから、8/9～8/11のデータは欠測扱いとした。以上より、有効観測日数は夏季9日、冬季5日であった。

（2）測定対象物質

測定対象としたVOCは計128成分である（表2）。これまでの首都大との共同研究から、大気中における未知のVOC成分の存在が明らかとなっている[6]。そのため、これまでに測定対象成分の追加が検討されてきた[7]。一方、昨年度実施した給油所からのガソリン蒸発ガス排出量調査から、ガソリン蒸発ガス中に従来の環境調査では未測定であったVOC成分が含まれていることがわかっている[8]。そこで今回の観測では、ガソリン蒸発ガスの含有成分であるアルケン14成分、エチル-*t*-ブチルエーテル（ETBE）に加え、これまでの調査で大気中に存在が確認されたアルデヒド2成分を新たに測定対象物質とした。

（3）分析条件

アルデヒド類を除くVOCは、減圧採取法によって6Lのキャニスターに一定流量で採取した。採取後にキャニスターの内圧が約0.2MPaとなるまで純窒素ガスで加圧希釈した。試料ガス400mLを液体窒素で冷却濃縮し、GCに導入した。GCは検出器としてFIDおよびMSDを備えており、炭素数2から4のアルカン、アルケン、アルキン類および炭素数5以上の成分をそれぞれFIDおよびMSDで検出した。

アルデヒド類は、環境省のマニュアル[9]に従い、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充填した捕集管に採取し、高速液体クロマトグラフで分析した。

表3　狛江測定局における気象条件

観測日		風速(m/s) 昼	風速(m/s) 夜	日最高気温 (℃)	全天日射量[a] (MJ/㎡)
期間①	7/25	2.7	1.0	31.7	18.7
	7/26	1.9	0.6	29.0	11.8
	7/27	1.2	1.0	31.9	12.1
	8/1	1.0	1.3	28.0	7.7
	8/2	1.5	1.1	29.5	7.8
	8/6	1.5	0.6	33.3	14.7
期間②	8/7	1.3	0.4	35.5	16.4
	8/8	1.8	0.6	34.5	17.5
	8/9	1.8	1.0	35.3	18.4
	8/10	2.3	1.2	35.9	19.8
	8/11	1.6	0.7	37.1	16.1
	8/12	1.7	1.3	36.0	16.5
	2/8	1.8	1.0	8.3	4.5
	2/9	1.5	0.8	8.6	14.1
	2/10	1.4	1.2	9.6	12.6
	2/11	2.0	0.9	8.7	12.7
	2/12	2.8	1.2	9.4	14.3

a) 東京管区気象台のデータ

3　結果および考察

（1）夏季観測期間中のOx濃度

8/7～8/12（期間②）は、それ以外の期間（期間①）と比べて日中のOx濃度が高い値で推移していた（図1）。中でも8/7と8/12は日最高値がそれぞれ130ppb、129ppbであり、狛江が位置する多摩中部地域で光化学スモッグ注意報が発令された。期間②は、都内全体でみても日中のOx濃度が高い状態にあり、都内いずれかの地域でOx日最高値が120ppbを超過していた。両期間の気象条件を比べると、期間②の方が平均風速は10%程度大きいものの、日最高気温と日射量が高い傾向にあった（表3）。よって、Ox濃度の上昇は、気象からの影響を強く受けていたと考えられる。

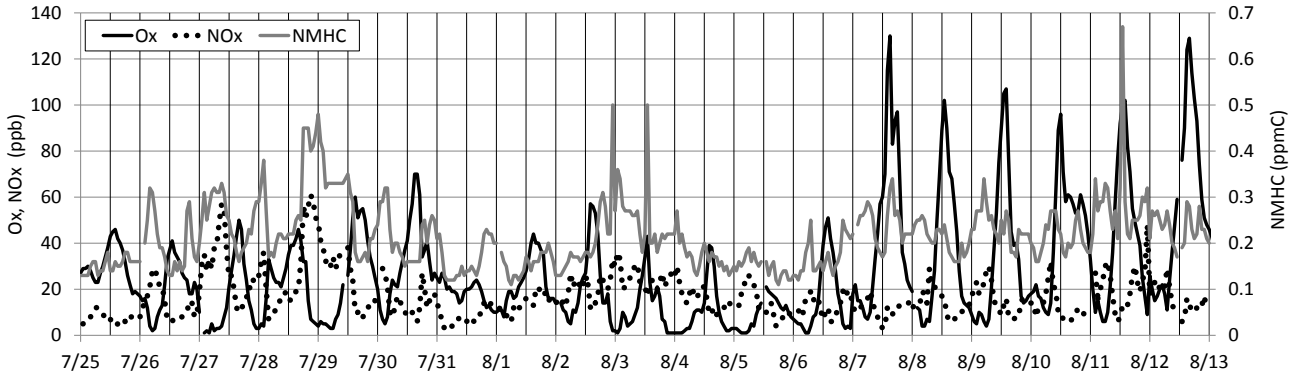


図1　夏季観測期間の狛江におけるOx，NOx，NMHC濃度の経時変化

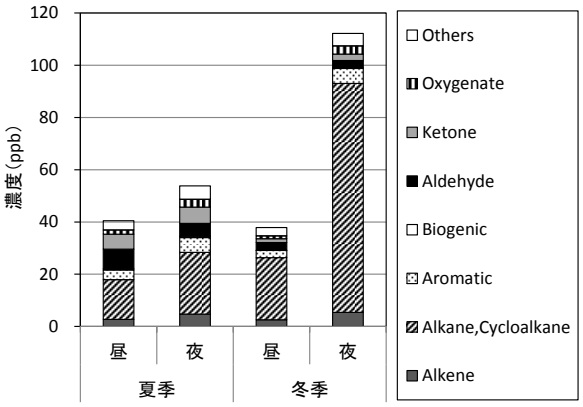
ア　季節別・昼夜別のVOC濃度

観測されたVOC濃度の平均値を季節別・昼夜別に図2(a)に示す。VOCの総濃度は、夏季・冬季とも夜間に高くなる傾向にあった。一般に夜間は、気温が低く、日射の影響がないため、混合層高度が低い、光化学反応が不活性という特徴があり、これらはVOCの拡散や反応による消失過程に影響する。これまでの観測から、夜間のVOC成分濃度は、このような気象の影響を受けて上昇することが報告されている[10)]。さらに、汚染物質の拡散に影響する風速について、昼間と夜間を比較すると、夏季（昼：1.7m/s、夜0.9m/s）、冬季（昼：1.7m/s、1.1m/s）であり、夜間の方が小さかった。よって夜間の濃度上昇は、風速も影響していたと考えられる。

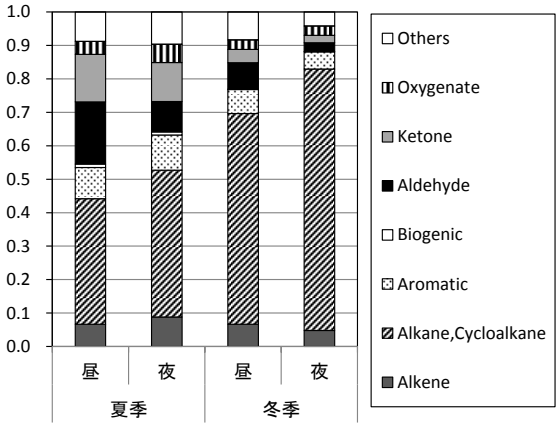
化学種別の構成比をみると（図 2(b)）、夏季の昼にアルデヒドの占める割合が増加しており、既報と一致していた[5)]。その他の特徴として、冬季は夏季と比べてアルカン類の割合が高くなる傾向にあった。冬季は、アルカン類に占めるエタンおよびプロパンの割合が高く（表4)、アルカン濃度の上昇はこれら 2 成分に因るところが大きかった。エタンおよびプロパンはそれぞれ都市ガスと液化石油ガスの構成成分である。大気中の VOC について発生源寄与を解析した事例では、冬季にその寄与が大きくなることが報告されている[11)]。今回の観測結果はこれと矛盾していなかった。

Ox の主成分はオゾンであり、大気中の VOC は成分ごとにオゾンの生成効率が異なる。よって、成分ごとにオゾン生成への影響を評価するためには、個々の濃度だけでなくこの生成効率を加味する必要がある。MIR (Maximum Incremental Reactivity, 単位：g-O_3/μg-VOC)[12)]は、生成効率の指標のひとつであり、大気中で個々の VOC 成分の排出量を増加させたときの、VOC 増加量に対するオゾンの最大増加量の比で表される。そこで VOC 濃度に MIR を乗じたものをオゾン生成能とし、夏季昼の濃度について算出したオゾン生成能を図 3 に示す。ここでは、オゾン生成能の大きかった上位 8 成分のみを個別に図示し、それ以外の成分は Others とした。

オゾン生成能が最も大きかったのはホルムアルデヒドであり、全体の 22%を占めていた。以下、トルエン（13%）、アセトアルデヒド（8%）、イソペンタン（5%）、エチレン（4%）、イソプレン（3%）、2-メチル-2-ブテン（3%）、*n*-ブタン（2%）の順であった。オゾン生成能に占めるアルデヒドの割合は大きく、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの 2 成分のみで全体の 30%であ



（a）平均濃度



（b）構成比

図 2　化学種別 VOC 濃度

表 4　アルカン類に占めるエタンとプロパンの割合

	夏季		冬季	
	昼	夜	昼	夜
エタン	12%	12%	41%	45%
プロパン	16%	21%	31%	35%

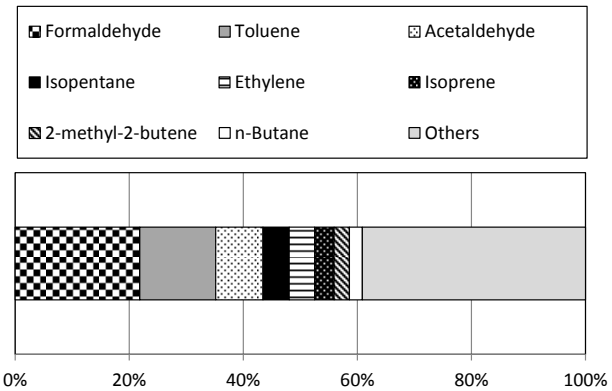


図3　夏季昼におけるオゾン生成能の成分割合

った。

イ　夏季の昼における成分別濃度の変動

前述のように、気象条件はVOCの拡散や反応による消失過程に影響するが、それに加えて気温等の変化は、蒸発系や植物に代表される発生源からの排出強度にも影響を及ぼす。そのため、気象条件が異なるとき、VOCはそれぞれの成分の特性に応じた濃度変動をしていると予想される。そこで、気象条件の異なる期間のVOC成分濃度を比較し、各成分の特徴を把握することを試みた。

夏季の気象条件を期間別に比較すると、期間②は期間①と比べ、日最高気温が高く、日射量が大きかった（表3）。そこで、両期間の昼の平均VOC濃度を比較し、危険率5%以内で有意差が認められた成分を表5に示す。期間②に濃度が低かった成分は、全て炭素数8以上の芳香族類であり、期間①に対する濃度比は0.5～0.6程度であった。これらの芳香族成分は、OHラジカルとの反応速度定数が12×10^{-12}～57×10^{-12} cm^3/molucule/s[13]であり、反応性が高い部類である。前年に実施した観測では、夏季の日中に芳香族の濃度が減少する現象が見られており、光化学反応により消失した可能性が指摘されている[5]。Ox濃度が高く光化学反応が活発であった期間②に、芳香族類の濃度が減少していたという今回の結果は、この仮説を支持していた。

次に、期間②に濃度が高かった成分について考察する（表5(b)）。この中で、イソブタン、*n*-ブタン、イソペンタンおよび*n*-ペンタンは、ガソリン給油ロスに伴って排出されるVOC成分のうち、排出量の大きい上位4成分と一致する[14]。よって、気温の上昇に伴いガソリンからの蒸発量が増えた可能性がある。特に、最も排出量が大きいと推計されているイソペンタンは、期間①と比べて濃度が約2倍になっており、排出量ベースでもある程度の増加が見込まれる。その他特徴的な成分としては、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド）とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）が挙げられる。アルデヒドとケトンは、大気中で二次生成される成分である。期間②はOx濃度が高いことから光化学反応が活発に起きており、アルデヒドとケトンの二次生成が促進されたと考えられる。

表5(b)の成分のうち、*n*-ブタン、イソペンタン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは、前述のオゾン生成能が大きかった成分である。同じ夏季期間の中でも、Ox濃度が上昇するような気象条件の時に、オゾン生成に影響の大きい成分の排出量や生成量が増えている可能性が示唆された。

表5　夏季昼における期間別の濃度比

(a) 相対的に期間②の濃度が低い成分

物質	平均濃度(ppb) 期間①	期間②	期間①に対する期間②の濃度比	
m,p-Xylene	0.147	0.075	0.51	(p<0.05)
o-Xylene	0.107	0.064	0.59	(p<0.05)
2-Ethyltoluene	0.028	0.017	0.60	(p<0.05)
3-Ethyltoluene	0.062	0.034	0.54	(p<0.05)
4-Ethyltoluene	0.034	0.018	0.54	(p<0.05)
1,3,5-Trimethylbenzene	0.023	0.012	0.51	(p<0.05)
1,2,3-Trimethylbenzene	0.022	0.013	0.62	(p<0.05)
m-Diethylbenzene	0.004	0.002	0.60	(p<0.05)

(b) 相対的に期間②の濃度が高い成分

物質	平均濃度(ppb) 期間①	期間②	期間①に対する期間②の濃度比	
isobutane	1.17	1.78	1.5	(p<0.05)
n-Butane	2.01	2.99	1.5	(p<0.05)
Isopentane	2.34	4.34	1.9	(p<0.05)
n-Pentane	0.86	1.56	1.8	(p<0.05)
2,2-Dimethylbutane	0.10	0.15	1.5	(p<0.05)
Cyclopentane	0.08	0.12	1.6	(p<0.05)
Acetone	3.87	6.99	1.8	(p<0.001)
Methylethylketone	0.62	1.24	2.0	(p<0.05)
Formaldehyde	4.06	7.66	1.9	(p<0.01)
Acetaldehyde	1.42	3.07	2.2	(p<0.01)
Propionaldehyde	0.12	0.27	2.2	(p<0.01)

ウ　成分別濃度の季節変動

続いてVOC濃度の季節変動を評価するため、夏季の昼と冬季の昼の平均VOC濃度について比較を行い、危険率5%以内で有意差が認められた成分を表6に示す。冬季に濃度が高かった成分は、すでに述べたエタン、プロパンを除くと、アセチレンと1,3-ブタジエンであった（表6(a)）。一般的に冬季の特徴として、①大気が安定しており[17]汚染物質の拡散が抑えられる、②光化学活性が低いことが挙げられる。よって、アセチレンと1,3-ブタジエン濃度の季節変動は、これらの影響を受けていた可能性がある。その一方で、夏季に濃度が高い成分数は非常に多く、成分としては主にC_4-C_7のアルカン・アルケンとETBEであった（表6(b)）。このように成分によって濃度の季節変動パターンは異なっていたが、これは発生源の違いに由来すると考えられる。すなわち、アセチレンと1,3-ブタジエンは、自動車排出ガスからの排出が

大きいとされており[10,16]、且つ燃料油中にほとんど含まれていない[8]。それに対し、C_4-C_7の成分およびETBEはガソリンの含有成分であるため、発生源としては自動車排出ガスとガソリン蒸発ガスの両方が寄与している。仮に、C_4-C_7の成分およびETBEが、自動車のみから排出されているとすると、アセチレンおよび1,3-ブタジエンと同様の濃度変動を示すと考えられる。しかし実際は夏季に濃度が上がっているため、気温の上昇とともに蒸発による排出が促されたものと考えられる。これらの成分の冬季に対する夏季の濃度比は1.4～5であり、相当量の排出の増加が伺える。その他の成分としては、イソプレン、α-ピネン、β-ピネンの濃度が夏季に上昇していた。イソプレンの排出量は日射量と温度、α-ピネンとβ-ピネンの排出量は温度の上昇に伴って増加するため[15]、期間②においてこれらの成分の排出量が増えたことが一因と解釈できる。これらの成分の冬季に対する夏季の濃度比は約7～16であり、排出量の季節変動が大きいと考えられる。３(2)イで述べたアルデヒド類とケトン類も夏季に濃度が上昇しており、夏季の日中に二次生成が促進されたものと考えられる。

以上の結果は、蒸発系の発生源や植物において、排出量の季節変動が大きいことを示唆するものであった。Oxは夏季の気温が高い気象条件の下で活発に生成される。よって、気温の上昇に伴ってこれら成分の排出量が増えているとすると、VOCの排出量という点からもOxの生成が促進されている可能性がある。

(3) 測定対象に追加した成分について

２(2)で述べたように、大気中には未知のVOC成分が存在することがわかっている。そこで、今回新規に測定対象とした17成分が、測定した全VOC成分に占める割合を評価した（表7）。濃度ベースでみると、追加成分の全VOC濃度に占める割合は、約1～2%であった。次に、オゾン生成能で評価すると、追加成分の割合は約5～7%であり、濃度で評価した場合と比べその寄与は増大した。一般にアルケンやアルデヒドはMIR値がアルカン類などの化学種と比べて大きい。よって、今回追加した成分は大気中の濃度自体は小さくても、オゾン生成への影響という観点からは無視できないといえる。

VOC成分ごとのオゾン生成への影響を評価するための指標としては、オゾン生成能の他にOHラジカル反応性が用いられている。OHラジカル反応性は、VOCの大気中濃度とOHラジカルとの反応速度定数との積で表される。今回測定した成分のOHラジカル反応性を算出するにあ

表6　季節別昼の濃度比

(a) 相対的に夏季昼の濃度が低い成分

物質	平均濃度(ppb)		冬季昼に対する夏季昼の濃度比
	夏季昼	冬季昼	
Ethane	1.79	9.65	0.19 (p<0.001)
Propane	2.38	7.46	0.32 (p<0.001)
Acetylene	0.62	1.04	0.59 (p<0.01)
1,3-Butadiene	0.019	0.028	0.69 (p<0.05)

(b) 相対的に夏季昼の濃度が高い成分

物質	平均濃度(ppb)		冬季昼に対する夏季昼の濃度比
	夏季昼	冬季昼	
1-Butene	0.084	0.052	1.6 (p<0.05)
trans-2-Butene	0.160	0.036	4.5 (p<0.001)
cis-2-Butene	0.109	0.027	4.0 (p<0.001)
Isopentane	3.006	0.943	3.2 (p<0.001)
Pentane	1.093	0.542	2.0 (p<0.05)
Cyclopentane	0.097	0.045	2.2 (p<0.01)
1-Pentene	0.110	0.031	3.6 (p<0.05)
trans-2-Pentene	0.147	0.042	3.5 (p<0.001)
cis-2-Pentene	0.105	0.025	4.2 (p<0.01)
Hexane	0.444	0.245	1.8 (p<0.05)
2,2-Dimethylbutane	0.066	0.026	2.5 (p<0.05)
2,3-Dimethylbutane	0.180	0.061	2.9 (p<0.001)
2-Methylpentane	0.822	0.285	2.9 (p<0.001)
3-Methylpentane	0.372	0.158	2.4 (p<0.001)
2-Methyl-1-pentene	0.055	0.019	2.9 (p<0.001)
Heptane	0.159	0.075	2.1 (p<0.01)
2,4-Dimethylpentane	0.028	0.016	1.8 (p<0.01)
2-Methylhexane	0.112	0.059	1.9 (p<0.01)
2,3-Dimethylpentane	0.048	0.025	1.9 (p<0.01)
3-Methylhexane	0.175	0.080	2.2 (p<0.001)
3-Methyl-1-butene*	0.023	0.007	3.1 (p<0.01)
2-methyl-1-butene*	0.104	0.046	2.3 (p<0.001)
2-methyl-2-butene*	0.185	0.069	2.7 (p<0.001)
2-hexene*	0.019	0.010	2.0 (p<0.001)
2-hexene*	0.010	0.006	1.8 (p<0.05)
3-hexene*	0.012	0.008	1.5 (p<0.05)
cis-3-methyl-2-pentene*	0.012	0.007	1.7 (p<0.05)
Isoprene	0.324	0.021	15.7 (p<0.001)
α -Pinene	0.081	0.012	7.1 (p<0.001)
β -Pinene	0.016	0.001	11.6 (p<0.001)
ETBE*	0.132	0.066	2.0 (p<0.01)
Methylacetate	0.061	0.026	2.3 (p<0.01)
Acetone	4.910	1.114	4.4 (p<0.001)
Methylethylketone	0.825	0.361	2.3 (p<0.05)
Formaldehyde	5.260	2.002	2.6 (p<0.001)
Acetaldehyde	1.969	0.866	2.3 (p<0.05)
Propionaldehyde	0.172	0.080	2.2 (p<0.05)

*新たに測定対象に加えた成分

たり、OHラジカルとの反応速度定数[13,19-21]が不明な成分（2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、含ハロゲン・フロン類の全成分、酢酸メチル、n-プロパノール、メチル-*t*-ブチルエーテル、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、trans-,cis-2-ヘキセン、trans-,cis-3-ヘキセン、trans-,cis-3-メチル-2-ペンテン）は除外した。OHラジカル反応性で評価すると、追加成分の占める割合は10～13%であった。首都大と実施した江東区における共同観測では、OHラジカル反応性に占める未知成分の寄与は、3～6割程度と見積もられている[22]。今回の測定成分の追加により、首都大との研究で存在が示唆された未知成分の一部が同定された。

4　まとめ

都内における大気中VOCの濃度変動の特徴を把握するため、夏季と冬季に集中観測を実施した。その結果、鎖状の低級炭化水素類の濃度が、夏季の特に気温の高かった期間に上昇する傾向があった。これは、気温の変化に伴う蒸発系発生源からの排出量の変動に起因していると考えられた。この結果は、VOCの排出量が季節により変動していることを示唆している。しかし現状のVOC排出インベントリ[23,24]では、蒸発系発生源からの成分別の排出量について、これらの変動は十分に反映されていない。今後、特にOxによる大気汚染が深刻となる夏季の排出量について、インベントリの構築を検討していくことが望まれる。

今回報告した発生源寄与に関する解析結果は、定性的なものであるので、今後レセプターモデル等を使用して、各発生源の寄与割合を推計する予定である。

表７　追加成分の割合

	夏季		冬季	
	昼	夜	昼	夜
VOC濃度	2.2%	2.2%	1.1%	1.0%
オゾン生成能	6.1%	6.8%	5.4%	6.7%
OHラジカル反応性	11%	13%	10%	13%

参考文献

1）東京都、大気汚染常時測定局測定結果報告 (平成22年度報)

2）環境省、光化学オキシダント調査検討会 報告書 -今後の対策を見すえた調査研究のあり方について- pp.58-61 (2012)

3）東京都環境局、平成22年の光化学スモッグの発生状況 (2010)

4）石井真理奈ら、環境中の植物起源VOC濃度測定、東京都環境科学研究所年報2009、pp.118-122

5）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

6）梶井克純ら、都心における反応性微量成分物質の集中観測とOH反応性測定による大気質診断、東京都環境科学研究所年報2010、pp.60-70

7）上野広行ら、加熱脱着GC/MSを用いたVOC測定の検討（その2）、東京都環境科学研究所年報2011、pp.143-144

8）（財）東京都環境公社東京都環境科学研究所、給油所からのガソリン蒸発ガス排出量の推計、平成22年度報告書

9）環境省、有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成23年3月改訂)

10）T. Shirai et al., Seasonal variations of atmospheric C2-C7 nonmethane hydrocarbons in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D24305 (2007)

11）佐々木寛介ら、関西地方におけるVOC組成と発生源寄与の季節変動、大気環境学会誌、42、pp.219-233 (2007)

12）W. P. L. Carter : Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications, Revised Final Report to the California Air Resources Board (2010)

13）J. Calvert et al., The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, pp.27-78

14）横田久司ら、給油時のガソリン蒸発ガス成分及びガソリン乗用車からのVOC排出量推定、第52回大気環境学会年会講演要旨集、p.465 (2011)

15）戸田敬ら、森林大気中イソプレンと関連物質のオンサイト多成分分析、分析化学、60、pp.489-498 (2011)

16）吉門洋ら、有害大気汚染物質高排出地域のモデル解析、大気環境学会誌、41、pp.164-173 (2006)

17）河野仁ら、都市境界層の大気安定度推定のためのタ

ワーを使った気温鉛直分布の年間観測、天気、57、pp.589-600 (2010)

18）内田悠太ら、トンネルを利用した自動車排出ガス調査 （その2）揮発性有機化合物について、第52回大気環境学会年会講演要旨集、p.233 (2011)

19） R. Atkinson, Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *J. Phys. Ref. Data*, *Monograph*, 2, pp.1-216 (1994)

20） R. Atkinson, Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds:1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Ref. Data*, 26, pp.215-290 (1997)

21）R. Atkinson, Atomospheric chemistry of VOCs and NOx, *Atomospheric Environment*, 34, p.2063-2101 (2000)

22） A. Yoshino et al., Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmos. Envir.*, 49, pp.51-59 (2012)

23）環境省、揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリ報告書 (2012)

24）A. Kannari et al., Development of multiple-species 1km×1km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, *Atmos. Envir.*, 41, pp.3428-3439 (2007)