

〔報告〕

光化学オキシダント生成原因物質に関する調査

石井康一郎 上野 広行 秋山 薫 星 純也* 木下 輝昭 佐々木啓行**
 梶井 克純*** 加藤 俊吾*** 西田 哲*** 中嶋 吉弘*** 下 紳郎****
 松永 杜**** Alex Guenther***** Eric Apel ***** James P Greenberg*****

(*現・東京都環境局環境改善部 **現・東京都下水道局 ***首都大学東京

**** (財) 石油産業活性化センター *****National Center for Atmospheric Research)

1 はじめに

都内の光化学オキシダントの状況は、1970年代の急性健康被害が生じるような高濃度は解消したものの、全ての測定局で環境基準が達成されないまま推移し、現在に至っている。この間、原因物質である窒素酸化物と非メタン炭化水素濃度は発生源対策により徐々に低減しているにもかかわらず、特に近年、再び高濃度オキシダントの出現回数が増加傾向にあり、その出現時間が遅くなり、かつ出現領域が広域化するという特徴が顕著になっている^{1,2)}。大気汚染防止法が改正され、2006年4月よりSPM汚染対策としてVOCの排出量を概ね30%削減する対策が進められているが、この対策によるオキシダント濃度低減効果も併せて期待されている。東京都でも、光化学オキシダント対策検討会において、環境大気中のVOC濃度を低減した場合の効果が大きいことを検証している。都はこれらを受けて、VOC削減対策を進めているが、今後、効率的に光化学オキシダント対策を進めるためには、VOCの個別成分に着目し、効果的にオゾン生成抑制に効果のある対策を検討する必要がある。

首都大学東京の梶井ら^{3,4)}は、環境大気中でVOCと反応し過酸化ラジカル(RO₂)を生成させるOHラジカルの寿命を測定することによって、大気質を診断する手法を提案した。その中で、環境大気中のOHラジカル寿命の実測値が、微量成分の濃度とそのOHラジカルとの反応速度定数とから求めた理論値に比べると、夏期に差が大きいことを見出し、光化学的に生成する二次的な未知な物質がOHラジカルの消失過程への大きな関与が示唆されるとしている。さらに、測定したOHラジカル反応性から大気中でOHラジカル1分子が生成し得るオゾン量であるオキシダントポテンシャルを導き、大気質診断に対する有効性を示した。この結果によれば、既知のVOC成分から計算したオキシダントポテンシャルの値と実測値の比較から、未知な

成分の寄与によりオキシダントポテンシャルは数倍に増幅されていることが明らかになった⁵⁾。この未知成分はOHラジカルと反応し二次的に生成する物質であることが示唆されている。未知成分はVOC由来の可能性もあり、その解明は今後のVOC対策に有用な情報を与えることになる。

当研究所では、こうした研究成果の積み重ねがオゾン生成抑制のためのVOC削減対策の方向性を明らかにする手がかりになることから、2007年夏期・冬期に首都大学東京及び石油産業活性化センターと共同して、都市部におけるラジカル寿命の測定を中心とする観測を行っている。本稿では、その概要について報告する。

2 調査概要

2007年8月21,22,23,26,27日(夏期)および12月20,21日(冬期)に東京都環境科学研究所(東京都江東区新砂)において集中観測を実施した。観測の中心であるOHラジカル寿命の測定には、レーザーポンプ・プローブ法⁶⁾によるOHラジカル寿命測定装置を使用した。同時に、CO、SO₂、O₃、NO_xおよびVOCs等の大気微量成分の観測を行った。O₃は紫外吸収法(Model 1150, Dylec)、COは非分散赤外吸収法(Model 48C, Thermo Electron)、SO₂は紫外蛍光法(Model 43CTL, Thermo Electron)、NO_xはモリブデン変換化学発光法(Model 42i-TL, Thermo Electron)およびLIF法を用いて1分毎に測定した。PAMsおよび11種類のOVOCs(Oxygenated VOCs)については、1時間毎にダイアフラムポンプを用いてキャニスターに0.2MPa程度まで加圧捕集した大気試料(採取時間は約1分間)をGC-MSおよび水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ法(GC-FID: HP6890, Hewlett Packard)を用いて分析した。また時間分解能を向上させるため、陽子移動反応質量分析法(PTR-MS)を用いて1分毎に測定した。ホルムアルデヒドはHantzsch反応型蛍光分析法⁶⁾

(AL4021, AERO-LASER GmbH)による1分毎の観測を行い、ホルムアルデヒド以外のVOCsはPTR-MSを用いて測定した。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは、DNPH法によっても測定した。

3 結果

調査期間における区部の光化学スモッグ緊急時措置については、21日区西部に16:20~18:20、26日区全域に13:20~17:20、27日区西部に13:20~14:20それぞれ注意報が発令された。(当研究所は区東部に所在する。)観測結果は既に発表している⁷⁾ので、その概要を示す。

(1) 大気汚染物質濃度の概要

夏期観測期間中の大気汚染物質の平均濃度(標準偏差)は、NOで 5.3 ± 6.2 ppbv, NO₂で 29.9 ± 12.2 ppbv, O₃で 43.5 ± 25.5 ppbv, COで 327 ± 99 ppbvであった。冬期調査における平均濃度は、NOで 2.3 ± 2.4 ppbv, NO₂で 3.9 ± 1.3 ppbv, O₃で 10.1 ± 8.5 ppbv, COで 584 ± 179 ppbvであった。

VOCsおよびOVOCs濃度の概要は表1に示す。

(2) ホルムアルデヒド濃度測定

ア 今回採用した測定法の原理はホルムアルデヒドとアンモニアとアセチルアセトンとの反応(Hantzsch reaction)の生成物 a- α' -dimethyl- β - β' -diacetyl-pyridine に410nmの励起光を照射し、この時発生する蛍光を検出波長10nmで測定する⁴⁾ものである。測定報告が少ないため、観測期間中DNPH法との並行測定を行い、測定値を比較した。両法の測定濃度の散布図を図1に示した。

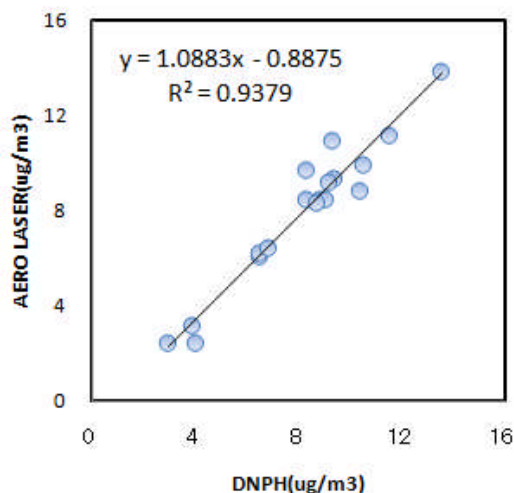


図1 測定法の比較結果

連続測定器の値は2時間平均値とし、DNPH法測定値に合わせてプロットした。両者はよく一致している。

イ 観測期間中のホルムアルデヒド濃度の経時変化をオゾン濃度と対比させ図2に示した。ホルムアルデヒド濃度の変化はオゾン濃度の変化パターンとよく対応していることが分かる。ホルムアルデヒドは、大気中でVOCがOHラジカルと反応して二次的にも生成されるが、ディーゼル車などから直接排出される成分でもある。一日の濃度変化では、朝方の濃度上昇はディーゼル車などの一次排出が主な原因であり、日中の急激な濃度上昇は光化学反応の寄与が大きいと考えられる。

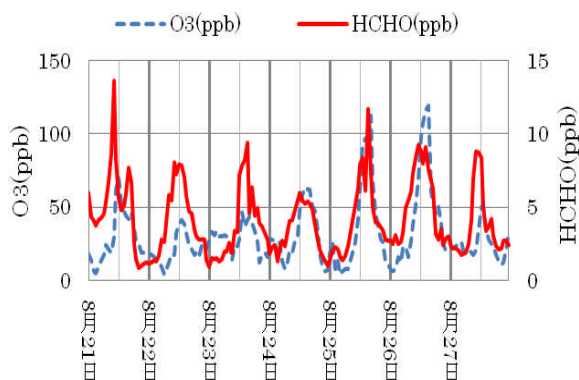


図2 ホルムアルデヒドとオゾンの濃度変化 (1時間値)

ウ 図2では濃度変化を1時間平均値で示したが、図3は濃度日変化を1分間平均値で示している。分単位で見るとホルムアルデヒドの濃度変化には、図3の一印に示すような急激な濃度上昇がしばしば観測された。このような濃度上昇時のホルムアルデヒド濃度(分単位)は同時に測定したアセトアルデヒド濃度との対応がよいことから、近傍の発生源から

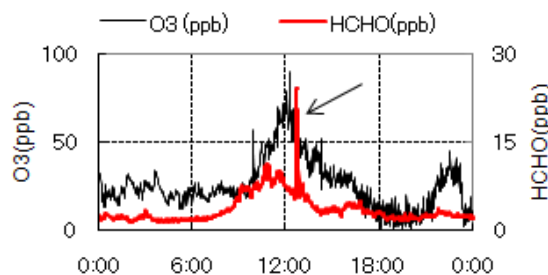


図3 ホルムアルデヒドとオゾン濃度の時間変化 (1分値で作成)

の排出の影響を受けていたと考えられる。

(3) OH ラジカルの反応性

レーザーポンプ・ブルーブ法で測定された OH ラジカル濃度減衰速度から、OH ラジカルの反応性の実測値(k_{obs})を(1)式により求めることができる。

$$d[OH]/dt = -k_{obs}[OH] \dots\dots\dots(1)$$

一方、測定した大気汚染物質濃度と OH ラジカルとの反応速度定数とにより、OH ラジカルの反応性の計算値(k_{cal})を(2)式により求めることができる。

$$k_{cal} = k_{CO}[CO] + k_{NO}[NO] + k_{NO_2}[NO_2] + k_{SO_2}[SO_2] + k_{O_3}[O_3] + k_l[VOCi] \dots\dots\dots(2)$$

夏期に観測した大気微量成分の OH ラジカル反応性(k_{obs})の平均値($29.06s^{-1}$)を内訳別に示した(図4)。未知成分は k_{obs} と k_{cal} との差である。

今回の観測は、発生源に近い都市部で行われたため、人為起源 VOCs や NOx など都市特有の汚染物質の反応性への寄与が大きいことが特徴であった。未知成分の寄与は21%であったが、日中を通してほぼ同程度であり、日変動の少ない排出源によるものと示唆された。

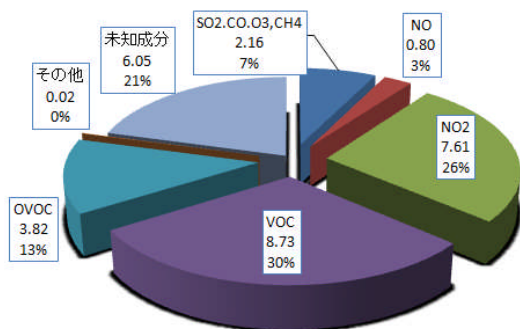


図4 OH ラジカル反応性の成分別内訳 (単位: s^{-1})

参考文献

- 1) 東京都環境局: 光化学オキシダント対策検討会 報告書 平成17年2月 (2005)
- 2) 東京都環境局環境改善部: 光化学オキシダント検討会報告について、大気環境学会誌, 40,(6) A65-A77 (2005)
- 3) 吉野彩子、定永靖宗、渡邊敬祐、吉岡篤史、加藤俊吾、宮川祐子、林 一郎、市川雅子、松本 淳、西山綾香、秋山成樹、梶井克純: OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断、大気環境学会誌 40 (1),p9-20 (2005)
- 4) Ayako Yoshino, Yasuhiro Sadanaga, Keisuke Watanabe,

Shungo Kato, Yuko Miyanaga, Jun Matsumoto, Yoshizumi Kajii : Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique – comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, Atmos. Environ. 40(2006)7869-7881

- 5) 梶井克純、吉野彩子、渡邊敬祐、定永靖宗、松本淳、西田哲、加藤俊吾: 都市郊外地域のオキシダント生成能の評価、大気環境学会誌, 41(5) 259-267 (2006)
- 6) Qiong Li, Piyanete Sritharathikhun, and Shoji Motomizu: Development of Novel Reagent for Hantzsch Reaction for the Determination of formaldehyde by Spectrophotometry and Fluorometry, ANALYTICAL SCIENCES APRIL 2007 VOL. 23 p413-417
- 7) 中嶋吉弘、松田裕明、井出滋雄、宮崎洸治、山崎晃司、岡崎創、長田拓也、田島洋介、Jeeranut Suthawaree, 加藤俊吾、下紳郎、松永壮、Eric Apel, James greenberg, Alex Guenther, 上野広行、佐々木啓行、星純也、横田久司、吉野彩子、石井康一郎、梶井克純: OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断Ⅱ—東京都心部における総合観測一、大気環境学会誌、投稿中

表1 VOCs および OVOCs の測定結果

化合物名	夏期調査(n=36,*印n=25)			冬期調査(n=17,*印 n=16)			
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	
alkene(acylene)	acetylene	4.4	0.66	1.6	7.0	1.5	3.8
	ethylene	7.6	1.1	3.2	10.8	1.6	5.0
	propylene	5.3	0.13	1.5	2.28	0.20	0.96
	1-butene	1.0	0.01	0.27	0.71	0.03	0.24
	trans-2-butene	0.83	0.001	0.18	0.65	0.01	0.21
	cis-2-butene	0.82	0.009	0.17	0.48	0.01	0.16
	butadiene	0.36	0.001	0.09	0.28	0.01	0.09
	1-pentene	0.57	0.03	0.13	0.37	0.04	0.16
	trans-2-pentene	0.48	0.001	0.11	0.34	0.001	0.09
	cis-2-pentene	0.25	0.003	0.05	0.18	0.001	0.05
	3-methyl-1-butene	0.29	0.01	0.05	0.11	0.01	0.05
	2-methyl-2-butene	0.48	0.002	0.13	0.68	0.01	0.31
	2-methyl-1,3-butadiene	1.3	0.008	0.43	0.18	0.01	0.06
	2-methyl-1-pentene	0.037	0.000	0.003	0.035	0.003	0.012
	4-methyl-1-pentene	0.14	0.01	0.07	0.13	0.001	0.03
trans-2-hexene	0.05	0.00	0.02	0.061	0.001	0.014	
cis-2-hexene	0.02	0.00	0.01	0.013	0.001	0.005	
alkane	ethane	5.1	0.63	2.8	18.2	3.6	7.5
	propane	14.3	1.0	3.7	17.1	2.7	8.6
	isobutane	7.9	0.67	2.6	7.8	1.3	3.6
	butane	15.1	1.5	4.5	13.2	2.2	5.4
	isopentane	21.3	1.4	4.4	5.7	1.2	2.9
	pentane	5.9	0.53	2.0	3.6	0.5	1.8
	2,2-dimethylbutane	0.39	0.05	0.13	4.7	0.03	0.43
	2,3-dimethyl-butane	0.72	0.05	0.17	1.2	0.10	0.41
	2-methyl-pentane	2.9	0.25	0.80	1.9	0.42	0.92
	3-methylpentane	1.6	0.17	0.49	1.6	0.004	0.64
	hexane	3.9	0.35	1.3	2.5	0.32	0.97
	2,4-dimethylpentane	0.14	0.01	0.05	0.10	0.01	0.04
	2-methylhexane	0.36	0.05	0.14	0.55	0.08	0.23
	2,3-dimethylpentane	0.12	0.01	0.04	0.17	0.03	0.07
	3-methylhexane	0.37	0.04	0.13	0.62	0.08	0.24
	2,2,4-trimethylpentane	0.15	0.01	0.05	0.11	0.01	0.05
	heptane	0.34	0.06	0.17	0.69	0.08	0.30
	2,3,4-trimethylpentane	0.19	0.001	0.03	0.071	0.01	0.03
	2-methylheptane	0.09	0.01	0.03	0.15	0.02	0.07
	3-methylheptane	0.12	0.003	0.04	0.19	0.03	0.09
	n-octane	0.57	0.06	0.21	0.49	0.07	0.21
	nonane	0.6	0.01	0.15	1.06	0.12	0.43
*n-decane	0.95	0.04	0.15	1.37	0.16	0.63	
*n-undecane	0.63	0.03	0.10	0.55	0.07	0.21	
cycloalkane	cyclopentane	0.51	0.05	0.17	0.29	0.06	0.15
	Cyclopentene	0.03	0.00	0.01	0.04	0.001	0.01
	methylcyclopentane	0.81	0.10	0.30	0.84	0.12	0.34
	cyclohexane	0.88	0.11	0.35	2.23	0.22	0.67
	methylcyclohexane	0.29	0.02	0.13	0.82	0.11	0.42
aromatic	benzene	2.5	0.29	0.74	1.37	0.43	0.82
	toluene	4.4	0.75	2.4	18.3	2.6	10.1
	ethylbenzene	9.3	0.17	1.0	2.7	0.6	1.5
	m+p-xylene	6.5	0.09	0.77	2.7	0.4	1.3
	o-xylene	2.0	0.16	0.34	0.93	0.15	0.47
	styrene	0.08	0.003	0.03	0.27	0.02	0.14
	isopropylbenzene	0.16	0.01	0.03	0.09	0.01	0.04
	n-propylbenzene	0.19	0.01	0.06	0.31	0.03	0.13
	*m+p-ethyltolene	0.31	0.02	0.07	0.53	0.05	0.22
	1,3,5-trimethylbenzene	0.11	0.003	0.03	0.39	0.03	0.13
	*o-ethyltolene	0.21	0.01	0.05	0.29	0.03	0.13
	1,2,4-trimethylbenzene	0.51	0.01	0.18	1.60	0.17	0.62
	*1,2,3-trimethylbenzene	0.18	0.01	0.04	0.24	0.03	0.09
	*m-diethylbenzene	0.048	0.000	0.010	0.058	0.005	0.022
	*p-diethylbenzene	0.12	0.01	0.02	0.16	0.01	0.06
biogenic	-pinene	0.60	0.000	0.15	0.19	0.01	0.06
	-pinene	0.16	0.000	0.02	0.009	0.000	0.002
	limonene	0.009	0.000	0.001	0.044	0.001	0.010
	camphene	0.003	0.000	0.001	0.017	0.001	0.005
oxygenate	*acetone	18.3	1.8	3.8	4.1	1.4	2.8
	*iso-propylalcohol	0.87	0.000	0.10	25.4	3.4	12.8
	*methylacetate	0.17	0.03	0.06	0.43	0.000	0.18
	*methyl-tert-butylether	0.000	0.000	0.000	0.034	0.004	0.014
	*propylalcohol	1.05	0.000	0.04	2.7	0.4	1.2
	*methyl-ethyl-ketone	2.78	0.25	1.17	10.0	1.8	5.4
	*methylacetate	2.45	0.14	0.70	14.8	1.6	7.5
	*iso-butylalcohol	0.000	0.000	0.000	0.99	0.00	0.10
	*butylalcohol	1.02	0.000	0.04	1.4	0.41	0.95
	*methyl-iso-butyl-ketone	0.11	0.000	0.04	0.87	0.00	0.41
	*butylacetate	0.83	0.000	0.17	2.1	0.3	1.2
*formaldehyde	10.8	2.4	6.6	5.4	1.9	3.8	
*acetaldehyde	6.3	1.4	3.2	3.3	1.1	2.3	