

〔報告〕

光化学オキシダント調査の概要と二次生成ホルムアルデヒド

石井 康一郎 上野 広行 石井真理奈 梶井 克純* 加藤 俊吾*
 中島 吉弘* 中野一男** 下 紳郎** 中塚 誠次** 松永 壮**
 茶谷 聡** 森川 多津子** 箕浦 宏明**

(*首都大学東京 **石油産業活性化センター)

1 はじめに

当研究所では、2007年度から首都大学東京及び石油産業活性化センターとの間に光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する共同研究契約を締結し、研究に取り組んでいる。この中では、OH ラジカルの寿命観測及び VOC 成分など OH ラジカルと反応する各種成分濃度の観測により、光化学反応性の高い未知成分の解明を目指している。2007年度には、都市部の江東区東陽町において夏期及び冬期に観測^{1,2)}を実施し、2008年度は郊外の八王子市南大沢において同様の観測を実施した。2009年度には補足観測を行い総合的な解析をする予定である。

本稿では2008年度の結果の概要を示すが、この間、共同観測中当研究所が担当したホルムアルデヒドについての解析を併せて報告する。ホルムアルデヒドは一次排出されるが、特に夏期には活発に二次生成されており、光化学オキシダント高濃度と連動して高濃度になるところから、どのような割合で生成されているかを知ることは、今後の効率的な VOC 対策推進にとって有用な情報を与えることになる。2006年度以降進められている VOC 削減対策により、環境中の多くの VOC 成分濃度が低下したことが認められているが、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度低下は極めて低い³⁾ことも、二次生成量が大きいこととの関連が疑われている。

ここでは、統計的な手法によって一次排出と二次生成の割合を求めた報告⁴⁾を基に、共同観測データによってその比率を試算した結果を報告する。

2 調査概要

2008年7月21～25日(夏期)および2009年2月10～14日(冬期)に首都大学東京(東京都八王子市南大沢)において集中観測を実施した。各大気汚染物質の測定法は前報^{1,2)}と同様である。今回、夏期観測で陽子移動反応質量分析法(PTR-MS)を用いた測定及び冬期観測で

含酸素 VOCs (OVOCs)の測定は行わなかった。

3 結果

(1) 夏期調査

ア 概況

調査期間中の O₃ と NO_x の濃度変化を図1に示した。この間、光化学スモッグの緊急時措置は発令されなかった。連続測定大気汚染物質の平均濃度(標準偏差)は、NOで5.6(10.1)ppbv, NO₂で34.2(14.3)ppbv, O₃で28.2(18.6)ppbv, COで217(51)ppbv, HCHOで3.4(2.0)ppbvであった(SO₂は欠測)。なお、O₃の期間中最高濃度は84ppb(25日12:11)であった。

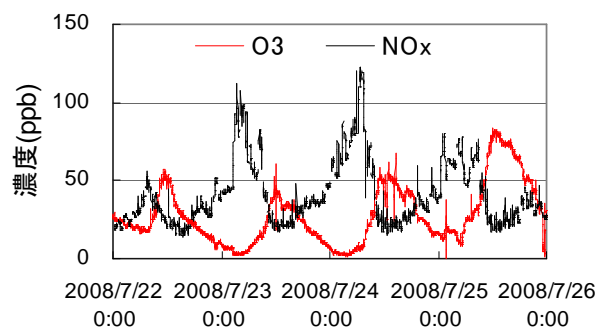


図1 O₃濃度とNO_x濃度の時間変化(夏期調査)

イ OH ラジカル反応性

OH ラジカルの寿命測定は7月23日と24日に行い、得られた OH ラジカル反応性(k_{obs})の一日平均値(標準偏差)はそれぞれ13.2(2.9) s^{-1} , 16.1(4.8) s^{-1} であった(測定時間は10時～16時, $n=169, 191$)。

この値を2007年8月に行った江東区での観測結果29.6 s^{-1} (平均)²⁾と比較すると1/2程度であり、南大沢周辺大気に含まれる反応性の高い成分が少ないことを示す結果となっている。

ウ VOCs 成分別内訳

VOCs 及び OVOCs 濃度の概要を表1に示した。VOCs

78 成分の総和は 26.7ppb であるが、2007 年 8 月の江東区の総和¹⁾は 54.9ppb であり、1/2 程度の濃度であった。2 地点の VOC 成分内訳を比較し、**図 2** に示した。

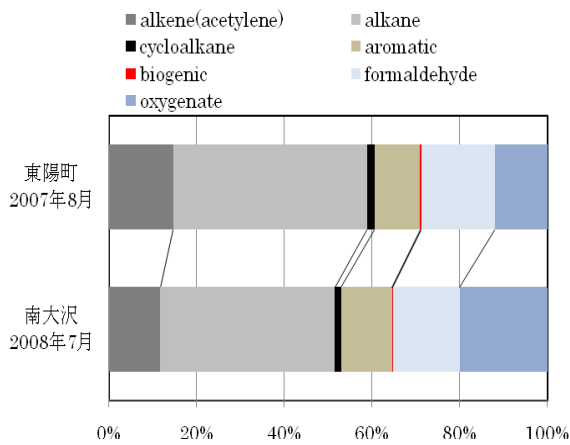


図 2 VOCs の成分別内訳 比較 (夏期)

南大沢の含酸素化合物の割合が高いことが特徴的であった。

測定した VOCs 成分の OH ラジカル反応性内訳を**図 3** に示した。(観測時間が一致していないので、未知成分の寄与は算出できなかった。) VOCs 成分濃度と対比させると植物起源 VOCs の寄与が大きく、この点、江東区の結果と異なっている。

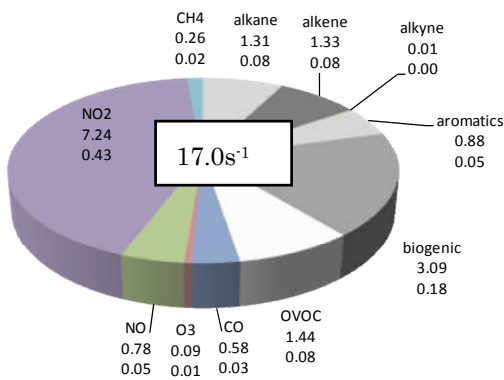


図 3 OH ラジカル反応性の内訳 (夏期)

(2) 冬期調査

ア 概況

調査期間中の O₃ と NO_x の濃度変化を**図 4** に示した。この期間における平均濃度(標準偏差)は、NO で 6.3(10.1) ppbv, NO₂ で 18.2(9.5) ppbv, O₃ で 23.3(15.9) ppbv, CO で

408(175) ppbv, SO₂ で 1.0(0.9) ppbv, HCHO で 1.9 (0.9) ppbv であった。VOCs 成分測定は 2 月 12 日 (平日) 及び 15 日 (日曜日) の 2 日間実施した。

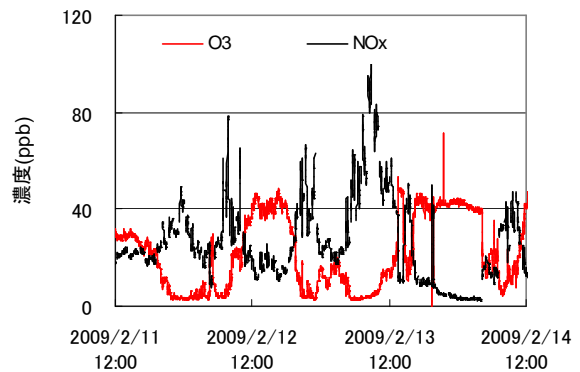


図 4 O₃ 濃度と NO_x 濃度の時間変化 (冬期調査)

イ OH ラジカル反応性

OH ラジカルの寿命測定は 2 月 12 日、15 日に行ったが、OH ラジカル反応性の平均値(標準偏差)はそれぞれ 9.5 (2.1)s⁻¹, 10.6 (4.2)s⁻¹ であった(測定時間は 10 時~18 時、n=186, 113)

ウ VOCs 成分別内訳

VOCs 濃度の概要を**表 1** に示した。VOCs53 成分の総和(含酸素化合物は欠測)は 32.8ppb であったが、2007 年 12 月の江東区の総和¹⁾は、63.2ppb であり、1/2 程度の濃度であった。南大沢と江東区の VOCs 成分内訳の比較を**図 5** に示した。南大沢は江東区と比較すると芳香族 VOCs の寄与が小さく、alkane の寄与が大きくなっている。南大沢の冬期は夏期より alkane の寄与が大きく、ホルムアルデヒドの寄与が小さくなっている。

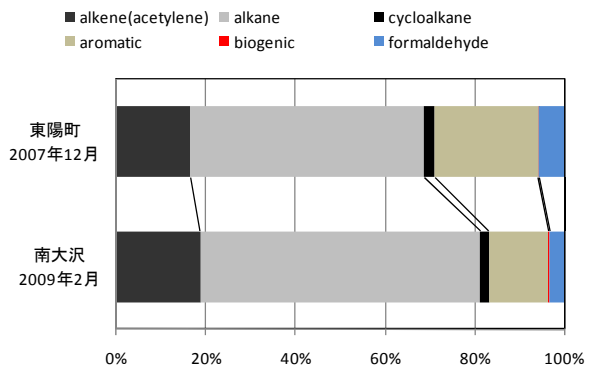


図 5 VOCs の成分別内訳比較 (冬期)

OH ラジカル反応性の積み上げ計算値は平均(n=18)で $12.1s^{-1}$ であった。実測値とは差が小さく、未知成分の寄与が少ない結果となった。

VOC 成分別では、夏期に比べ、植物起源成分の寄与が非常に小さく、芳香族 VOC の寄与は大きくなっている。

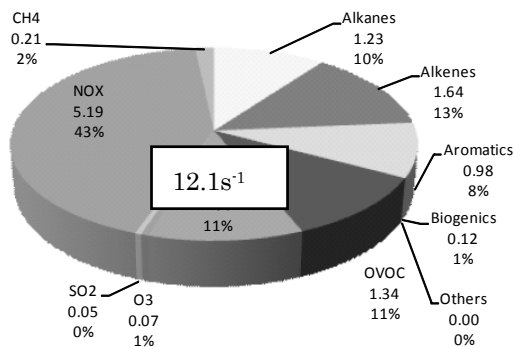


図6 OH ラジカル反応性の内訳 (冬期)

(3) HCHO の排出と生成について

図7, 8に夏期 HCHO 濃度の日変化及び O₃ と CO 濃度の日変化を示した。夏期日中の HCHO 濃度の変化は O₃ 濃度の変化パターンとよく対応しており、活発な二次反応により生成していることを伺わせる。また、朝方には CO 濃度変化との対応が認められ、一次排出の影響があると推察される。

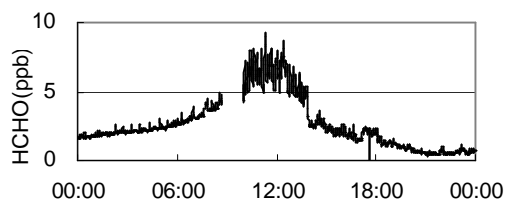


図7 HCHO 濃度の日変化(20080722)

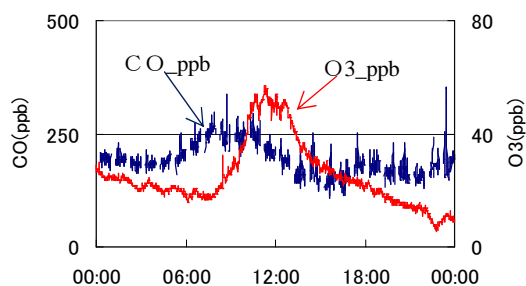


図8 O₃および CO 濃度の日変化(20080722)

ホルムアルデヒドの排出と生成比率については、連続測定データ(1分値)を扱うため、Stephen Friedfeld⁴⁾らの方法により解析した。彼らは、時刻(t)の HCHO 濃度 (HCHO)_t を 1 単位時間 (5 分) 前の時刻(t-1)の HCHO 濃度{(HCHO)_{t-1}}、O₃濃度{(O₃)_{t-1}}及び CO 濃度{(CO)_{t-1}} を変数とする重回帰式

$$(HCHO)_t = \beta_0 + \beta_1(CO)_{t-1} + \beta_2(O_3)_{t-1} + \beta_3(HCHO)_{t-1} + \epsilon_i \dots(1)$$

により解析している。

彼らの方法に従い、時間(t)の HCHO 濃度、時間(t-5)の CO、O₃及び HCHO 濃度からなる一連のデータセットを午前 10:00~16:00 について作成し、データを基準化した上で、回帰分析を行った。2007 年夏期 (江東区) と 2008 年夏期 (南大沢) の結果を表2に示した。

5 分間での変化なので、滞留効果に係る係数(β₃)が最も大きくなっている。解析した期間の日中最高 O₃ 濃度は両地点とも 50ppb 程度であったが、排出に対する生成の比率は八王子に高い例が見られる。

表2 解析結果

		1	2	3	R ²	2 / 1
2007年 江東区	8月21日	0.22	0.06	0.76	0.969	0.3
	8月22日	0.16	0.30	0.57	0.969	1.9
	8月23日	0.10	0.13	0.72	0.815	1.3
2008年 八王子市	7月22日	0.13	0.49	0.35	0.919	3.7
	7月23日	0.00	0.13	0.75	0.834	-244
	7月24日	0.19	0.10	0.71	0.795	0.5

参考文献

- 1) 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、松永壮、Alex Guenther, Eric Apel, James. P. Greenberg : 光化学オキシダント生成に関する調査、東京都環境科学研究所年報 2008, p95-97
- 2) 中嶋吉弘、松田裕明、井出滋雄、宮崎洗治、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 Greenber, 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、44(1) 33-41(2009)
- 3) 東京都環境局 : 平成 19 年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書 p161-174 (2008)
- 4) Stephen Friedfeld, Matthew Fraser, Kathy Ensor, Seth Tribble, Dirk Rehle, Darrin Leleux, Frank Tittel : Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde, Atmos. Environ., 36, p4767-4775 (2002)

表1 VOCs およびOVOCsの測定結果

化合物名					(ppb)				
	夏期調査(n=28,*n=25,**n=12)				冬期調査(n=18,*印 n=8)				
	最高	最低	平均	標準偏差	最高	最低	平均	標準偏差	
alkene(alkylene)	acetylene	1.7	0.20	0.46	0.27	3.3	2.0	2.5	0.4
	ethylene	0.6	0.1	0.35	0.13	8.9	1.4	2.9	1.6
	propylene	1.2	0.23	0.58	0.28	2.47	0.22	0.59	0.52
	1-butene	0.5	0.00	0.17	0.10	0.06	0.00	0.03	0.02
	trans-2-butene	0.24	0.00	0.067	0.071	0.26	0.01	0.07	0.07
	cis-2-butene	0.28	0.00	0.078	0.080	0.46	0.00	0.12	0.12
	butadiene	0.12	0.00	0.014	0.02	0.14	0.01	0.04	0.04
	1-pentene	0.97	0.09	0.34	0.25	0.07	0.00	0.04	0.02
	trans-2-pentene	0.26	0.00	0.068	0.070	0.10	0.001	0.03	0.03
	cis-2-pentene	0.64	0.00	0.085	0.14	0.05	0.001	0.01	0.02
	3-methyl-1-butene	-	-	-	-	0.05	0.01	0.03	0.01
	2-methyl-2-butene	-	-	-	-	0.09	0.00	0.02	0.03
	2-methyl-1,3-butadiene	4.5	0.216	1.41	0.85	0.01	0.00	0.00	0.00
	2-methyl-1-pentene	0.265	0.000	0.062	0.056	0.062	0.001	0.008	0.015
	4-methyl-1-pentene	-	-	-	-	0.02	0.001	0.01	0.01
trans-2-hexene	-	-	-	-	0.013	0.000	0.003	0.004	
cis-2-hexene	-	-	-	-	0.007	0.000	0.002	0.002	
alkane	ethane	2.7	0.48	1.4	0.6	8.7	4.1	5.9	1.2
	propane	3.3	0.7	1.7	0.8	9.4	2.8	5.9	1.9
	isobutane	3.0	0.56	1.4	0.7	4.0	0.9	1.9	0.8
	butane	3.3	0.0	0.92	1.01	5.9	1.3	2.5	1.0
	isopentane	7.9	0.0	2.8	2.1	3.5	0.8	1.8	0.7
	pentane	4.1	0.02	0.86	1.10	1.6	0.4	0.8	0.3
	2,2-dimethylbutane	0.60	0.03	0.13	0.12	0.1	0.01	0.06	0.02
	2,3-dimethyl-butane	1.5	0.09	0.34	0.30	0.2	0.08	0.13	0.04
	2-methyl-pentane	3.1	0.18	0.64	0.60	1.2	0.39	0.62	0.21
	3-methylpentane	2.0	0.16	0.49	0.40	0.8	0.23	0.38	0.14
	hexane	4.3	0.14	0.6	0.9	1.3	0.23	0.50	0.23
	2,4-dimethylpentane	0.06	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01
	2-methylhexane	4.6	0.12	0.65	0.87	0.22	0.04	0.10	0.04
	2,3-dimethylpentane	0.10	0.00	0.02	0.02	0.05	0.01	0.02	0.01
	3-methylhexane	0.31	0.03	0.08	0.06	0.24	0.06	0.13	0.04
	2,2,4-trimethylpentane	0.45	0.02	0.12	0.11	0.08	0.02	0.03	0.01
	heptane	0.24	0.04	0.08	0.04	0.26	0.08	0.14	0.05
	2,3,4-trimethylpentane	0.03	0.006	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01
	2-methylheptane	0.08	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01
	3-methylheptane	0.09	0.007	0.02	0.02	0.08	0.02	0.04	0.02
n-octane	0.06	0.01	0.02	0.01	0.07	0.00	0.01	0.02	
nonane	0.1	0.05	0.06	0.01	0.18	0.05	0.11	0.03	
n-decane	0.15	0.06	0.10	0.02	-	-	-	-	
n-undecane	0.10	0.05	0.07	0.02	-	-	-	-	
cycloalkane	cyclopentane	0.60	0.05	0.15	0.12	0.18	0.04	0.09	0.03
	Cyclopentene	-	-	-	-	0.07	0.02	0.03	0.01
	methylcyclopentane	0.60	0.05	0.14	0.11	0.46	0.08	0.19	0.09
	cyclohexane	0.17	0.03	0.09	0.03	0.56	0.09	0.19	0.11
	methylcyclohexane	0.14	0.02	0.05	0.03	0.26	0.08	0.14	0.05
aromatic	benzene	0.64	0.12	0.20	0.1	1.52	0.59	0.79	0.20
	toluene	5.7	1.14	1.9	0.87	3.1	1.2	2.1	0.5
	ethylbenzene	0.88	0.28	0.56	0.18	1.2	0.2	0.5	0.3
	m+p-xylene	0.50	0.12	0.19	0.07	1.0	0.3	0.5	0.2
	o-xylene	0.34	0.10	0.16	0.05	0.42	0.22	0.30	0.06
	styrene	0.16	0.01	0.04	0.03	0.05	0.01	0.03	0.01
	isopropylbenzene	0.03	0.01	0.01	0.005	0.03	0.01	0.02	0.01
	n-propylbenzene	0.12	0.03	0.05	0.02	0.07	0.03	0.05	0.01
	m+p-ethyltolene	0.36	0.05	0.10	0.06	-	-	-	-
	1,3,5-trimethylbenzene	0.23	0.02	0.04	0.04	0.10	0.02	0.05	0.02
	o-ethyltoluene	0.18	0.04	0.06	0.03	-	-	-	-
	1,2,4-trimethylbenzene	0.90	0.09	0.22	0.14	0.33	0.10	0.18	0.07
	1,2,3-trimethylbenzene	0.18	0.02	0.05	0.03	-	-	-	-
	m-diethylbenzene	0.038	0.006	0.012	0.01	-	-	-	-
	p-diethylbenzene	0.16	0.01	0.03	0.03	-	-	-	0.02
biogenic	-pinene	0.13	0.00	0.04	0.03	0.14	0.05	0.08	0.001
	pinene	0.08	0.001	0.03	0.02	0.004	0.000	0.001	0.006
	limonene	-	-	-	-	0.022	0.002	0.008	0.001
	camphene	-	-	-	-	0.004	0.000	0.001	0.001
oxygenate	acetone	15.5	1.2	3.6	3.2	-	-	-	-
	iso propylalcohol	1.00	0.20	0.47	0.23	-	-	-	-
	methylacetate	0.16	0.02	0.07	0.03	-	-	-	-
	methyl-tert-butylether	0.002	0.000	0.001	0.001	-	-	-	-
	propylalcohol	0.62	0.04	0.16	0.15	-	-	-	-
	methyl-ethyl-ketone	1.70	0.26	0.91	0.33	-	-	-	-
	ethylacetate	1.73	0.20	0.73	0.38	-	-	-	-
	iso-butylalcohol	0.28	0.01	0.10	0.06	-	-	-	-
	butylalcohol	0.08	0.00	0.03	0.02	-	-	-	-
	methyl-iso-butyl-ketone	0.25	0.03	0.06	0.04	-	-	-	-
	butylacetate	2.44	0.04	0.20	0.45	-	-	-	-
*formaldehyde	9.04	1.69	4.78	0.45	1.3	1.0	1.1	0.10	
**acetaldehyde	2.36	0.00	1.21	0.68	2.2	1.3	1.8	0.33	

1分間平均値、**2時間平均値、-は欠測