

〔報告〕

## 大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定

石井 康一郎 上野 広行 藤田 進

梶井 克純\* 加藤 俊吾\* 中島 吉弘\*

(\*首都大学東京大学院)

## 1 はじめに

当研究所では、2007年度から首都大学東京との間に『光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する研究』について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、大気成分の光化学反応性寄与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<sup>1,2)</sup>、2008年度は郊外の八王子市南大沢<sup>3)</sup>において夏期及び冬期に、2009年度には東陽町で秋期に観測を行った。

本稿では共同観測中に、連続測定したホルムアルデヒドの生成要因についての解析を報告する。

ホルムアルデヒドは、大気中の単一の成分としては濃度が高く、またMIRやOHラジカル反応性も比較的上位にあるため、光化学反応に関与する物質として重要な成分である。ホルムアルデヒドは自動車などから一次汚染物質として排出される他、夏期には活発に二次生成されると考えられている。そのため、ホルムアルデヒドの一次排出及び二次生成についての知見は、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。

前報では、文献<sup>4)</sup>に沿った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が、今回この方法を整理・改良して適用した結果を報告する。

## 2 解析方法

本調査で採用したホルムアルデヒド(HCHO)測定はエアロレーザ社モデルAL4201を使用しており、HCHOとアンモニア及びアセチルアセトンから生成するピリジンの誘導体を励起し、その蛍光強度を測定する連続法で行われ、濃度データは1分間平均値として出力される。

Stephen Friedfeldら<sup>4)</sup>は、時刻(t)のHCHO濃度 $\{FA(t)\}$ を5分前の時刻(t-1)のHCHO濃度 $\{FA(t-1)\}$ 、O<sub>3</sub>濃度 $\{O_3(t-1)\}$ 及びCO濃度 $\{CO(t-1)\}$ を変数とする重回帰式

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

により一次排出と二次生成について解析している。

ここで、 $\beta_{0,1,2,3}$ は定数、 $\varepsilon_i$ は標準誤差である。

この考え方は、ある時刻tのHCHO濃度を、時刻(t-1)までの蓄積効果によって決まる濃度及び時間内に一次排出された濃度並びに二次生成された濃度で説明しようとするもので、二次生成濃度を求める場合、ある時間範囲の中で考える必要があることを示唆している。

今回、彼らの考え方を以下のように整理・改良した<sup>5)</sup>。時刻(t-1)から(t)の間のHCHO濃度の増分 $\Delta FA(t) \{ \equiv FA(t) - FA(t-1) \}$ は、同時間内に一次排出されたHCHOによる増分( $\Delta_1 FA(t)$ )、二次生成されたHCHOによる増加分( $\Delta_2 FA(t)$ )及びその環境のHCHOの平衡濃度(m)との差 $(FA(t-1) - m)$ により(2)式で決まると考える。

$$\Delta FA(t) = \Delta_1 FA(t) + \Delta_2 FA(t) - (1/\tau)(FA(t-1) - m) \dots (2)$$

ここで、 $\tau$ はHCHO濃度が平衡濃度からずれた時に平衡濃度に戻るまでの緩和時間である。後記(3)式のcを使うと、 $\tau = 1/(1-c)$ で求めることができる。

また、一次排出において、HCHOとCOの排出量比率aは一定と考え、さらに、二次生成においてO<sub>3</sub>とHCHOの生成比率bを一定と考え、新たな定数c,dを使って式を整理すると

$$FA(t) = a\Delta CO(t) + b\Delta O_3(t) + cFA(t-1) + d \dots (3)$$

と表すことができる。

回帰分析に際しては、時刻(t)のHCHO濃度 $\{FA(t)\}$ 、CO、O<sub>3</sub>は時間(t-5),(t)間の濃度差 $\{\Delta CO(t), O_3(t)\}$ 及び時間(t-5)のHCHO濃度 $\{FA(t-5)\}$ からなるデータセットを作成し、濃度を基準化して行った。(各濃度は1分間平均値が得られている。)

### 3 結果

観測期間中 O<sub>3</sub>濃度が比較的高濃度になった 2007 年 8 月 25 日（東陽町）及び 2008 年 7 月 22 日（南大沢）の日中を解析対象とした。図 1、2 に東陽町における HCHO 及び O<sub>3</sub> の濃度変化並びに HCHO 及び CO 濃度変化を示した。（CO は毎正時から 17 分間ゼロ点校正のため欠測となる。）

HCHO 濃度の変化は O<sub>3</sub> 濃度の変化パターンとよく対応しており（図 1）、特に 15 時～16 時にかけての O<sub>3</sub> 濃度が 120ppb を超えた時間帯には HCHO 濃度が 12ppb を超え、活発な二次反応による生成が起こっていると思われる。CO 濃度変化（図 2）は短時間には激しく変動するが、平均的な濃度レベルは 300～400ppb で、13 時から 14 時にかけて一時的に 400ppb を超えていた。

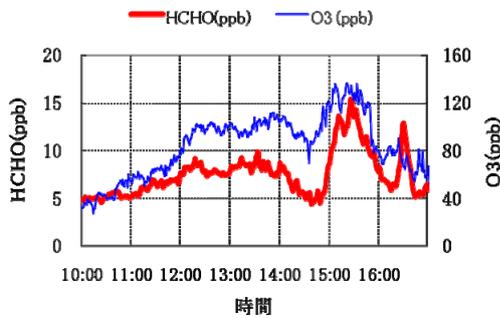


図 1 ホルムアルデヒドとオゾン濃度変化(東陽町)

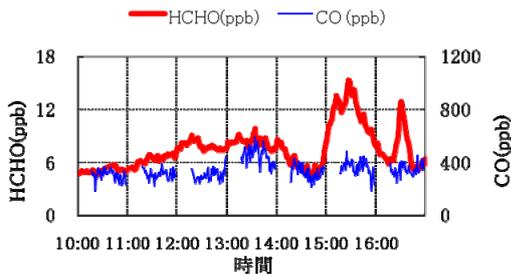


図 2 ホルムアルデヒドと一酸化炭素濃度変化(東陽町)

図 3、4 に南大沢における HCHO 及び O<sub>3</sub> の濃度変化並びに HCHO 及び CO 濃度変化を示した。

図 3 にみられるように、10 時頃から 12 時過ぎにかけて O<sub>3</sub>濃度が 40ppb から 60ppb 近くに上昇した。この時間帯には HCHO 濃度は 5ppb を超え(最高 9.3ppb)であり、O<sub>3</sub>濃度上昇に対応した上昇が見られた。

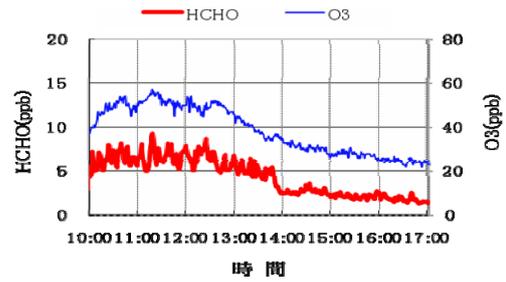


図 3 ホルムアルデヒドとオゾン濃度変化(南大沢)

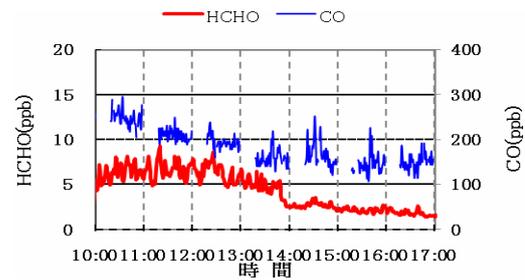


図 4 ホルムアルデヒドと一酸化炭素濃度変化(南大沢)

一方、CO 濃度は 10 時過ぎに最高値 290ppb を示したが、その後 150ppb まで緩やかに低下した（図 4）。

表 1 重回帰分析結果（10：00～15：59）

	年月日	係数	推定値	標準誤差	重相関係数
東陽町	2007年 8月25日	a	0.066	0.024	0.940
		b	0.041	0.024	
		τ	90min		
南大沢	2008年 7月22日	a	0.007	0.034	0.885
		b	0.084	0.034	
		τ	32min		

重回帰分析結果を表 1 に示した。

この表で、(b/a)により一次排出と二次生成の比率を知ることができる。東陽町ではその比率は 0.62 と一次排出の割合が高いことを、南大沢では 11.2 と二次生成の割合が高いことを示している。係数を比較すると、a は東陽町が南大沢 a よりかなり大きく、b は南大沢が東陽町の 2 倍程度である。東陽町では一次排出と二次生成の寄与に大きな差はないが、南大沢では一次排出の割合が低く、二次生成の寄与が 10 倍以上高かった、と考

えられる。

図5、6にHCHO濃度の推定値と残差の分散を示したが、ランダムな分布を示していることから、このモデルが妥当であると考えられる。

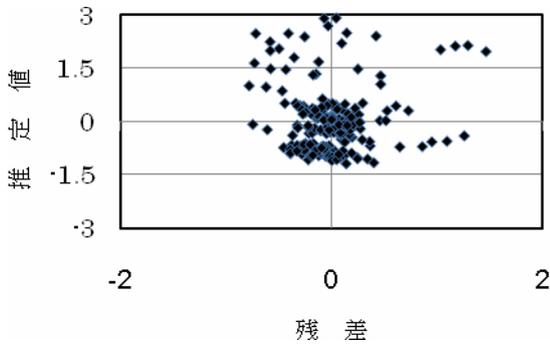


図5 推定値と残差の分布図(東陽町)

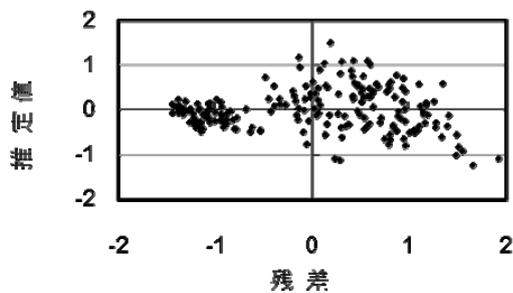


図6 推定値と残差の分布図(南大沢)

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 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) 石井康一郎、上野広行、石井真理奈、梶井克純、加藤俊吾、中嶋吉弘、中野一男、下紳郎、中塚誠次、松永壮、森川多津子、箕浦宏明 : 光化学オキシダントの調査と二次生成ホルムアルデヒド、東京都環境科学研究所年報 2009, p123-124
- 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)
- 5) 石井康一郎、上野広行、梶井克純、加藤俊吾、中嶋吉弘、松本幸雄、伊藤政志 : 大気中ホルムアルデヒドの一次排出と二次生成比率の解析、第50回大気環境学会講演要旨集 p478(2009)