

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

梶井 克純* 宮崎 洗治* Helena Sikder* Jeeranut Suthawaree* 吉野 彩子*
中嶋 吉弘* 加藤 俊吾* 下 紳郎** 松永 壮** 茶谷 聡** Eric Apel***
James Greenberg*** Alex Guenther*** 上野 広行 木下 輝行****
佐々木 啓行***** 石井 真理奈 藤田 進 石井 康一郎

(*首都大学東京大学院 **石油産業活性化センター ***NCAR USA

****現・健康安全研究センター *****現・東京都下水道局)

要 旨

筆者らはこれまで、揮発有機化合物 (VOC)、窒素酸化物 (NO_x)をはじめとする大気微量成分の総合観測と OH ラジカル反応性測定を東京郊外に位置する八王子 (首都大南大沢キャンパス)にて観測を実施してきた。その結果、80 種類にもおよぶ VOC を含む反応性微量成分の観測を行っても未知なるOH反応性が冬季を除く季節に 20-50%存在していることが明らかとなった。オキシダント増加問題の要因解明のためには未知なるOH反応性の探索が必要不可欠であり、また光化学反応の開始点となる発生源近傍の大気質診断を目的として東陽町(東京都環境科学研究所内)において 2007 年夏冬および 2009 年秋季に集中観測を実施した。いずれの季節においても未知なる反応性の寄与は大きく全体の OH 反応性の 3 割程度観測された。未知反応性を与える原因物質として植物起源 VOC の寄与が指摘された。

キーワード : 揮発有機化合物 (VOC)、窒素酸化物 (NO_x)、OH反応性、大気質診断

The survey of reactive trace species in the atmosphere of urban central Tokyo and diagnosis of air quality using OH reactivity

KAJII Yoshizumi*, MIYAZAKI Koji*, Helena Sikder*, Jeeranut Suthawaree*, YOSHINO Ayako*, NAKASHIMA Yoshihiro*,
KATO Shungo*, SHIMO Nobuo**, MATSUNAGA Sou**, CHATANI Satoru**, Eric Apel***, James Greenberg***, Alex Guenther***,
UENO Hiroyuki, KINOSHITA Teruyuki****, SASAKI Yoshiyuki*****, ISHII Marina, FUJITA Susumu, ISHII Koichiro
(*Tokyo Met. Univ. **JATOP Japan ***NCAR USA ****Tokyo Met. Inst. Public Health *****Bureau of Sewerage.)

Summary

The authors conducted intensive observation of VOCs, NO_x and other reactive species as many as possible in semi-urban site of Tokyo which is located in Tokyo Met. Univ. As a result of observation both of trace species and OH reactivities there are considerable amount of missing sink of OH which ranges from 20 to 50 percentile for total OH reactivity obtained for most of all season except winter. It is essential to get information about missing sink of OH in order to control photochemical oxidant in urban Tokyo. To investigate dynamical behaviors of trace species and OH reactivity we conducted intensive atmospheric observations in summer and winter of 2007 and in fall of 2009. We found around 30% of missing sink of OH in each season. Biogenic VOCs are implied for the responsibility of a part of missing sink of OH.

Key Words : Volatile organic compounds (VOC), nitrogen oxides (NO_x), OH reactivity, diagnosis of air quality

1 はじめに

窒素酸化物や VOC の排出規制は確実に進んでおり直近の 10 年では大気中濃度で 10-20%の減少が認められている。このような前駆汚染物質の減少にも係らずオキシダントは約 2%毎年で増加傾向にある。対流圏のオ존はメタンに匹敵する強い放射強制力を持つことから、今後の地球温暖化問題においても重要な化学物質である。前駆物質の削減が進行しているにもかかわらずオキシダント増加が日本のほとんどの都市域で起こっていることが明らかとなり、その現象解明が急がれている。増加要因として未知なる VOC の増加傾向、NO_x の減少によるオゾン生成の高効率化およびオゾン滴呈反応の緩和、ヒートアイランド現象によるオゾン生成反応の加速、大陸からのオゾンおよび前駆物質の輸送などが指摘されている。

現在考慮されている反応性微量成分の分析が十分かどうかを診断するため（未知なる反応性物質の調査）筆者らが開発した OH ラジカル反応性測定装置¹⁾を用い、東京都心を代表する地点として東京都環境科学研究所において OH ラジカルおよびその他の反応性微量成分物質の観測を実施した。

2 調査内容

2007 年 8 月 21 から 29 日、同年 12 月 20 から 21 日および 2009 年 10 月 27 から 30 日にかけて東京都江東区東陽町にある東京都環境科学研究所にて集中観測を行った。OH ラジカル反応性計測に加えて、オゾン、一酸化炭素、窒素酸化物、二酸化硫黄および VOC を同時に観測した。VOC は 1 時間ごとにキャニスターにサンプリングし GC-FID および GC-MS により 80 種類の VOC の定量を行った²⁾。測定した化学種やその他の観測については参考文献に示した通りである¹⁾。陽子移動型質量分析装置(PTR-MS)はおもに含酸素 VOC (OVOC)と植物起源 VOC (BVOC)の連続測定を行った³⁾。NO_x の計測は OH ラジカルとの反応速度が大変速いことから高い精度が要求されるので、われわれが開発した LIF 測定装置により行った⁴⁾。

3 調査結果と考察

(1) 2007 年 8 月の観測

集中観測を行った 8 月 21 日から 29 日までの主要な反応性気体の濃度変動を図 1 に示す。

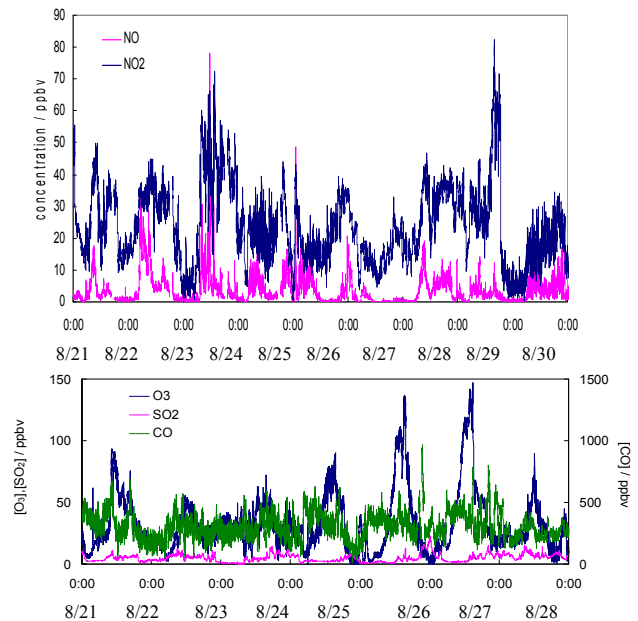


図 1 観測期間中の NO_x, CO, SO₂ および O₃ 濃度変動

NO_x は典型的な都市型の変動パターンを示す。NO は夜間ほぼゼロとなり早朝急激に濃度が上昇し日中一度濃度が低下し、午後のラッシュ時のピークが現れ夜間にゼロへと減少している。典型的な移動発生源の特性を示しピーク時では 50 ppb 程度に達する日もあった。一方 NO₂ は基本的には NO と似た濃度変動を示すが系統的に NO より高濃度で推移し、夜間ゼロとなることはない。オゾン濃度は夜間に NO によりゼロあるいはゼロ近く落ち込み日中は午後 2 時ごろにピークを持つ、典型的な光化学生成を示す。

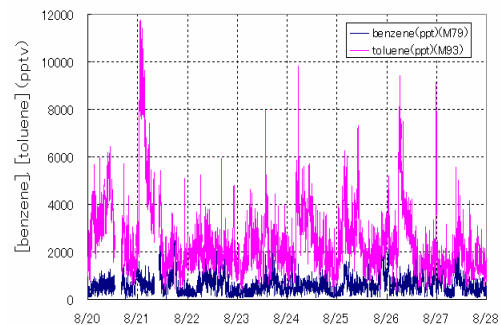


図 2 PTR-MS により計測されたベンゼンとトルエンの濃度変化

日射の強かった 8 月 25 日および 26 日は 120 ppb を超えた。CO は 200-500 ppb で変動し NO₂ との相関が認められたことから化石燃料の燃焼起源の寄与が大きいことが推察される。また、SO₂ 濃度は風向きによっては 10 ppb を超えることもあるが、これらは東京湾のシップエミッションの寄与が大きいと考えられる。

図 2 に代表的な芳香族分子であるベンゼンとトルエンの濃度変動を示す。トルエンは溶剤系の発生源が卓越しており、ベンゼンは燃焼起源が重要であると考えられているが、図で示す通り強い相関はうかがえないことから発生源の差異を示していると考え

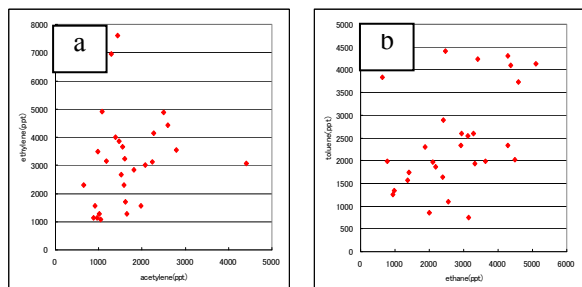


図 3 Ethylene vs. Acetylene a) および Toluene vs. Ethane b)の相関関係

られる。その他の主要な VOC の相関について調べたのが図 3 である。この図で取り上げた化学物質はいずれも人為起源 VOC であるが Ethane は天然ガス、

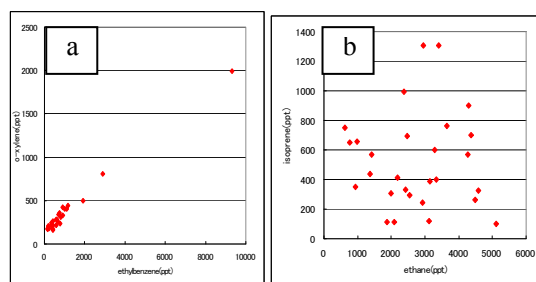


図 4 o-Xylene vs. Ethylbenzene a) および Isoprene vs. Ethane b)の相関関係

Ethylene および Acetylene は化石燃料の燃焼、Toluene は溶剤が主な発生源であることを考慮すると図 4 の低い相関は妥当である。ちなみに八王子ではこれらの VOC はいずれも高い相関を示す。発生源の近傍で

は発生源が異なると相関は低い、発生源からある程度輸送された後はいずれも人為起源物質ということで相関が生まれてくることは興味深い。o-Xylene も Ethylbenzene もともに溶剤系の VOC であることから強い相関が得られたと考えられる。また、植物起源 VOC として重要な Isoprene と Ethane はほとんど無相関であった。

Isoprene は明確な日変動パターンを示し、そのピークは日中であり、1000-1500 ppt 程度に達する。この変動は isoprene が植物起源であることを強く示唆している(図 5)。

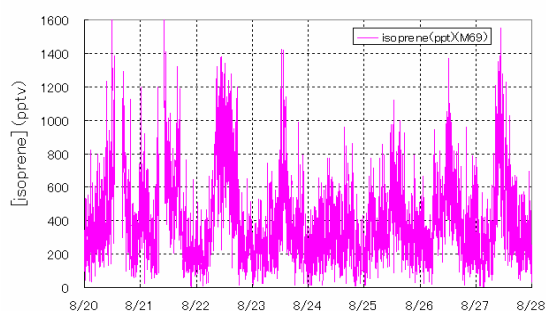


図 5 Isoprene の濃度変動

図 6 に各 VOC の平均濃度を炭素数で整理したものを示す。それぞれの系列で炭素数の増加に従って大気濃度が減少していく傾向が認められた。これは炭素数が多くなるにしたがい、OH ラジカルあるいはオゾンとの反応性が高くなること、および分子量が低い方が低沸点であるということで合理的に説明される。総合的には飽和炭化水素が全体の 6 割、不飽和炭化水素が 2 割、芳香族が 1 割で、植物起源が全体の 2%であった。

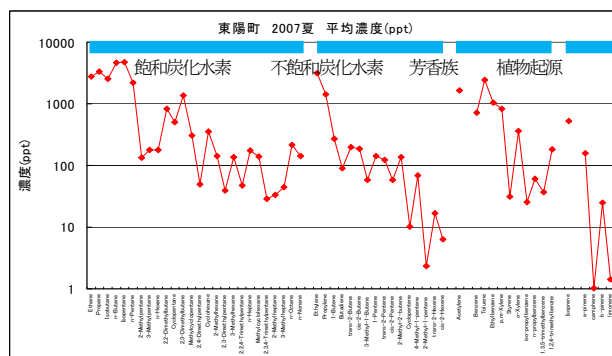


図 6 観測期間中の各 VOC の平均濃度と炭素数の関係

人工的に生成する OH ラジカル濃度が反応相手である VOC に比べて十分小さいときは OH ラジカルの減衰は擬一次反応として記述でき、減衰の速度定数を反応性と定義できる。レーザーフラッシュポンププローブ法により導かれる OH ラジカルの反応性を k_{meas} とし、80 種類の化学物質を考慮した計算から導かれる OH 反応性を k_{calc} とする。

$$d[\text{OH}]/dt = -k[\text{OH}] \quad \text{R1}$$

$$k_{\text{calc}} = \sum_i k_i [i] \quad \text{R2}$$

ここで k は total reactivity であり、個々の化学成分とそれぞれの物質と OH ラジカルの反応速度定数の和で与えられる。主な化学種を分けて人為起源 VOC を AVOC (Anthropogenic VOC)、

$$k = k_{\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{SO}_2}[\text{SO}_2] + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + \sum_i k_i [\text{AVOC}] + \sum_j k_j [\text{BVOC}] \quad \text{R3}$$

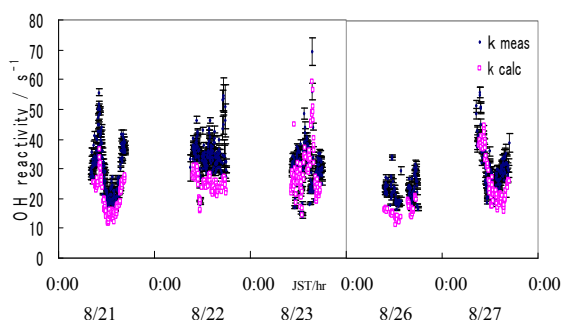


図 7 2007 年夏季に東陽町で観測された OH 反応性の実測値と計算値

植物起源を BVOC(biogenic VOC)として上記の式を用いて k_{calc} を計算し、実測との比較を行った。図 7 に OH 反応性を観測した 8/21-23 日および 8/25-26 日の 5 日間の午前 8 時 30 分から午後 5 時 30 分までの OH 反応性の時間変動を示す。紺色が実測値であり、ピンク色が計算値である。OH 反応性は $15\text{--}70\text{ s}^{-1}$ で推移しており、大きな日変動を示した。8 月 26 日は OH の反応性が著しく小さく、 $15\text{--}30\text{ s}^{-1}$ であった。この日は休日であり、 NO_x 濃度も大変小さく、比較的清浄な大気であった。OH 反応性と NO_x 濃度の変動がよく似ており、OH ラジカルの反応性に対する NO_x の寄与が大きいことが示唆された。また、実測の反応性と計算から導かれる反応性はよく似た時間変動

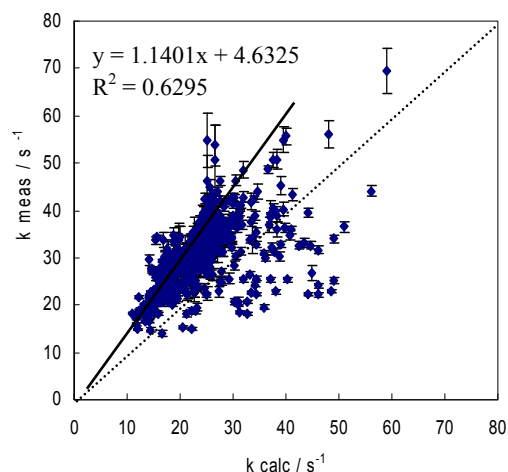


図 8 OH 反応性の実測と計算値の相関

をしており OH 反応性の測定 の妥当性を示している。しかしながらその絶対値では、実測の反応性が系統的に計算値より大きいことが明らかとなった。図 8 に両者の相関を示す。相関は比較的良好であるが、系統的には 15% 程度実測値が計算値を上回っている。

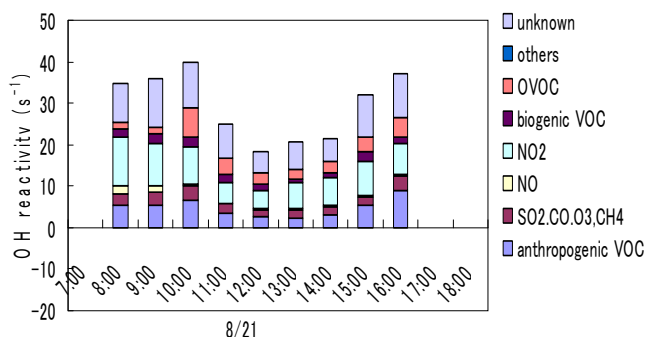


図 9 8 月 21 日の OH 反応性に対する各化学物質の寄与の変動(1 時間平均値)

8 月 21 日の OH 反応性のそれぞれの化学物質の寄与について図 9 に示す。午前中は増加傾向を示し、日中に大きく減少し夕方再び増加の傾向を示している。これらの変動パターンを大きく作り出しているのが NO_2 であることがわかる。 NO_x の大気濃度は自動車の交通量に強く依存していると推定される。 NO_2 の次に大きな要因は unknown と示されている未知反応性が支配的であることが分かる。比較的 NO_2 と似たような変動パターンである。その次は AVOC であり

こちらも NOx と比較的似た変動パターンであった。8 月 21 日は午前中含酸素 VOC(OVOC)の寄与が増加するが、その他の日については明確な変動パターンを示さず、比較的一定の濃度変動を示した。

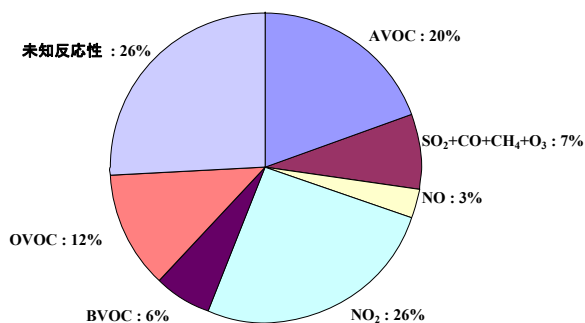


図 10 OH 反応性の各成分グループの寄与率

観測期間を通じて OH 反応性は平均で 30 s^{-1} であった。図 10 に OH 反応性の各成分グループの寄与の内訳を示す。NO₂ および未知反応性がそれぞれ全反応性の 1/4 を占めており、次に AVOC そして OVOC という順であった。BVOC の寄与については、その存在量では全体の VOC のうち約 2%にとどまっているが、OH 反応性として評価すると 6%となりその重要性は増加する。これらはテルペノイドの OH ラジカルとの反応性が著しく速いことに由来する。

(2) 2007 年 12 月の観測

2007 年冬季(12 月 20–21 日)にかけて東京都環境科学研究所周辺大気の集中観測を行った。首都大周辺では冬季は比較的未知反応性が少ないのに対して、都心部での冬季の未知反応性の有無が大きなターゲットであった⁵⁾。

図 11 の上段が CO、オゾンおよび SO₂ である。CO は 500 ppb 近辺を推移しているが、2007 年 12 月 21 日の午前中に濃度上昇がみられ 1.2 ppm 程度まで達した。SO₂ は大きな変動は伴わず、比較的高濃度であり 2–5 ppb 程度で推移している。CO と明確な相関を示さないことから SO₂ の発生源については不明である。一方オゾンは夜間から午前中にかけて 5 ppb 以下となり、正午ごろから濃度上昇が始まり午後 2 時ごろ 20–40 ppb のピークを迎える。これは典型的な都市大気の濃度変動である。夜間の低濃度は主に

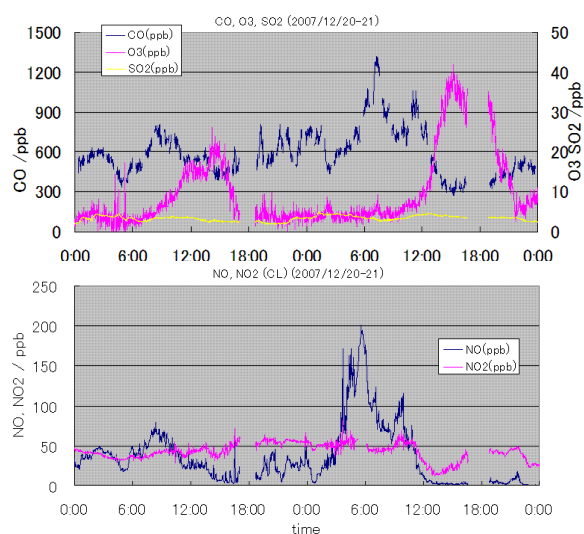
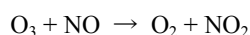


図 11 東陽町での観測期間中の CO、オゾンおよび SO₂(上段)、NOx(下段)



R4

の反応が進行し、オゾンが NO₂ にほとんどすべて変換されてしまうためと考えられる。午前中の濃度上昇は夜間に発達した接地境界層が地表面の太陽放射による加熱により崩壊し、上部の高濃度オゾンの流れ込みと光化学反応によるオゾン生成が起ることによって説明できる。図 11 の下段は NOx についてのプロットである。NO に関しては CO と非常に良い相関を示していることがわかる。これは自動車などによるフレッシュなエミッションを強く反映している。NO の大気濃度変動パターンから、CO 濃度について考えると 300 ppb 程度のベースラインに NO と同様の振る舞いをするフレッシュなエミッションが加算したように見て取れる。その場合のエミッション比は $\Delta\text{NO}/\Delta\text{CO} = \text{ca. } 0.2 [\text{ppb/ppb}]$ となる。新長期規制ガソリン車の $\Delta\text{NO}/\Delta\text{CO}$ は 1/300 - 1/400 であり、今回観測された値に比べはるかに小さい。このことから、NOx 濃度を押し上げているのはディーゼル車や高年式のガソリン車などによる NO のハイエミッターの影響が強いと考えられる。NO₂ に関しては 50 ppb 程度の値で推移している。NO とほとんど無相関になっていることから、フレッシュなエミッションの影響の強い空気であることがうかがえる。

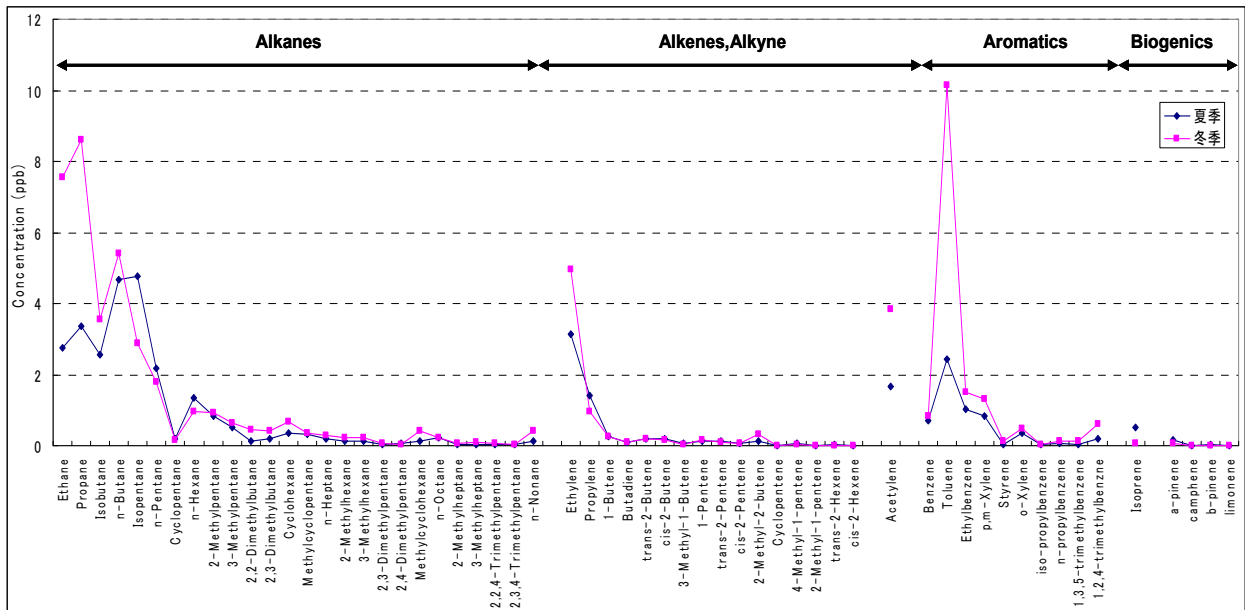


図 12 東陽町で観測された各種 VOC の平均濃度の冬と夏の比較

図 12 に 2007 年夏季と冬季に行われた集中観測での VOC の平均大気濃度を飽和、不飽和、芳香族および植物起源に分けて示した。桃色が冬季の結果である。分子量が大きくなるに従い低濃度となる傾向は首都大周辺で観測された VOC の濃度挙動と変わりはない。イソペンタンおよびイソプレン以外の VOC では冬季の方が夏季より高濃度かあるいは同程度の濃度であった。特にエタン、プロパン、エチレンお

よびトルエンに代表される BTX(benzene, Toluene, Xylene) が冬季に高濃度となる傾向がある。BTX 以外ではOH ラジカルとの反応性は比較的低い VOC であることから、冬季の高濃度は除去過程が冬季に抑えられる結果夏季に比べて高濃度となるものと解釈される。比較的短寿命の VOC 濃度は夏季および冬季でほとんど変わらないことから排出強度の季節変動は少ないと考えられる。

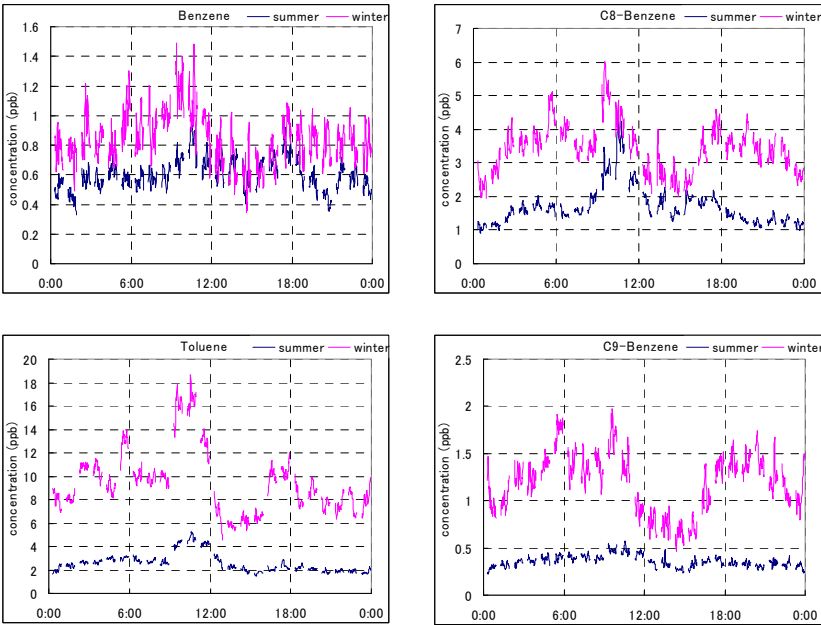


図 13 東陽町で観測された BTX の平均日変動データ

図 13 に PTR-MS により計測された BTX(ベンゼン、トルエン、C8-ベンゼンおよび C9-ベンゼン)の日変化の平均を示す。桃色が冬季の結果であり、いずれの芳香族 VOC も冬季に数倍の高濃度となるがその理由は不明である。また、その濃度変動パターンは BTX の種類によらず良く似ていることから、同一発生源からの排出影響が強いと考えられる。午前中に濃度上昇が著しく正午ごろから低濃度となり、また夕刻に濃度上昇が認められることから移動発生源と考えられる。

する。これは明らかに冬季とは異なるソースが存在していることが示唆される。大気中で 2 次的に生成する寄与が午後の高濃度を維持している原因と考えられる。メタノールについてはやはり夏季に冬季の数倍の濃度となるが、その原因は異なると考えられる。冬季には明確な濃度変動パターンを示さないものの、大気濃度としては 10 ppb 程度存在しており、その発生源は明確に解明されていない。一方夏季においては夜間から早朝までは冬季の 2 倍程度の濃度

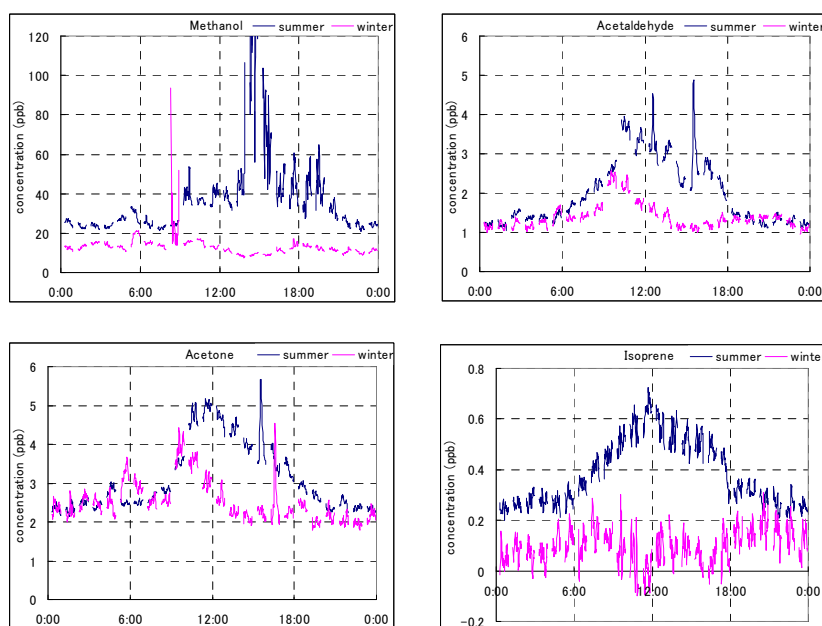


図 14 東陽町で観測されたイソプレンおよび OVOC の平均日変動データ

図 14 に含酸素 VOC(OVOC)とイソプレンの平均日変動データを示す。夏季と冬季で大きくその変動パターンが異なる。いずれの物質も夏季の方が高濃度となり、他の VOC とは対照的である。代表的な OVOC であるアセトアルデヒドおよびアセトンについて着目すると、いずれも冬季では午前中に濃度上昇が認められ、正午頃から濃度が減少し、夕刻から少し濃度が増加する傾向を示す。図 13 に示したトルエンの冬季結果とよく対応していることから、移動発生源からの一次排出によるものであることが分かる。一方夏季には夜間から午前中は冬季と同程度の濃度変動を示すものの、正午過ぎても大気濃度の減少は顕著ではなく、夕刻まで比較的高い濃度を維持

で推移し、気温の上昇に伴い大気濃度が上昇し夕刻から減少する傾向が分かる。メタノールは東京都環境科学研究所内において実験試薬として日常使われている可能性があり、気温の上昇による蒸発量の増加が観測された大気濃度に反映している可能性がある。イソプレンは主に広葉樹から放出される VOC である。夏季は明確な日変動を示し、光合成が活性化する正午にピークを与える。一方冬季は明確な日変動パターンは示さず 100 ppt 前後を推移する。自動車の排気ガスからのイソプレンのエミッションを指摘する報告もあるが⁶⁾、この結果を見る限り自動車起源の影響は少ないと考えられる。

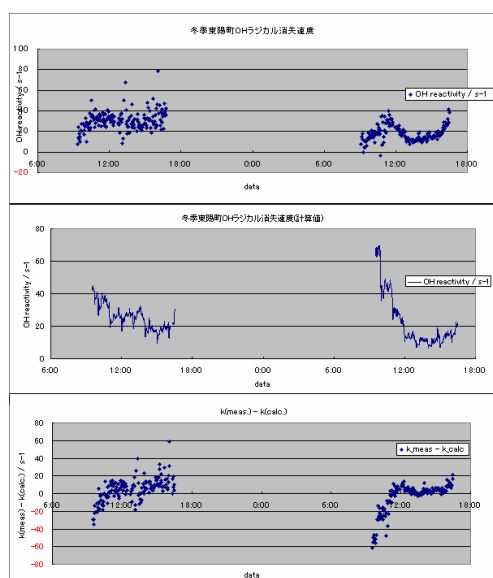
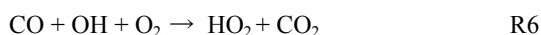


図 15 OH 反応性測定結果(上段)、化学物質測定による計算値(中段)、その差(下段)

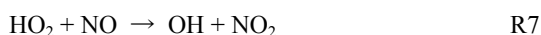
集中観測で得られた OH 反応性の結果を図 15 に示す。上段がレーザーにより計測された OH 反応性である。12 月 20 および 21 日の両日ともに午前中に低い値を示した。同図の中段に計測された化学物質から積み上げた OH 反応性計算値 k_{calc} を示す。

$$k_{calc} = k_{CO}[CO] + k_{NO}[NO] + k_{NO_2}[NO_2] + k_{SO_2}[SO_2] + k_{O_3}[O_3] + \sum_i k_i[AVOC] + \sum_j k_j[BVOC] \quad R5$$

実測値とは異なり、朝のラッシュ時の影響と考えられる高濃度汚染物質(おもに NO)により OH 反応性が高くなっている。図中の下段が反応性の差 $\Delta k = k_{obs} - k_{calc}$ の変動プロットである。両日ともに午前中は負の値となり明らかに不合理である。両日ともに午前中の NO の濃度は 10-100 ppb となり、OH 反応性測定が正確に行えない状況であったと考えられる。NO が高濃度となると



で、装置内に生成した HO_2 ラジカルが NO と逐次的に反応し、OH ラジカルが再生してしまう。



この反応が顕著に起こり始めると、見かけ上 OH ラジカルは減衰しなくなることから、OH 反応性値が過小評価した結果であると考えられる。適正に計測されるためにはゼロガスによる希釈を十分に行い、NO の大気濃度を 10 ppb 以下にする必要があることがその後のボックスモデル計算から明らかとなった。

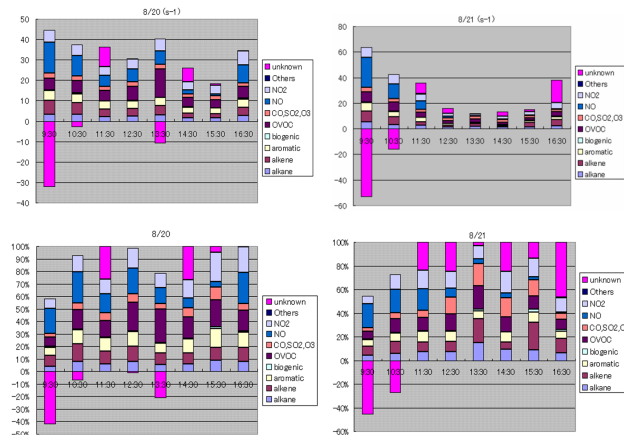


図 16 OH 反応性のそれぞれの化学物質による内訳(上段：絶対値、下段：百分率)

図 16 に OH 反応性のそれぞれの化学物質の寄与が分かるように内訳で示した。上段のプロットが絶対値であり、下段が百分率に対応している。種々の検討から午前中の結果は残念ながらデータとして不採用とする。午後の結果は適正であると判断されたことからそれらについて考察する。

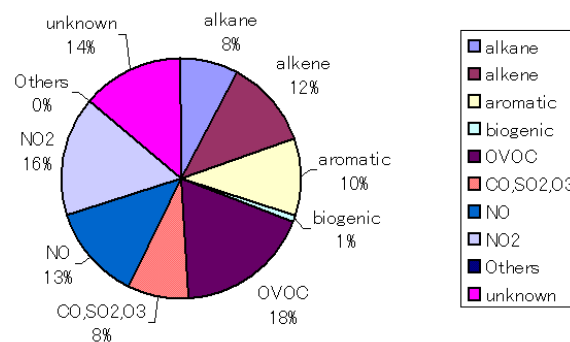


図 17 OH 反応性を与える化学物質の寄与

図 17 に平均の OH 反応性寄与率を示す。VOC の寄与率は 48% でありほぼ半分を占める。中でもアルデヒドやケトンといった OVOC の寄与が一番大きかった。

次がアルケン、BTX、アルカンという順番である。VOC 以外では NO_2 の寄与が大きく 16%であり、NO についても 13%であった。2004 年 1 月 26 日～2 月 5 日にかけて東京郊外地域である首都大学キャンパス(南大沢)において同様の観測を行ったので、その結果と比較してみる⁷⁾。都心である東陽町でも郊外の南大沢でも OH 反応性の絶対値は $10\text{--}40\text{ s}^{-1}$ の中で変動しておりほぼ同程度であると考えられる。しかしながら

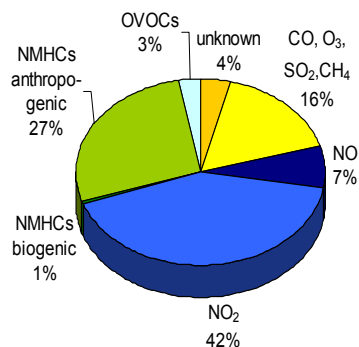


図 18 2004 年冬季の南大沢で観測された OH 反応性を与える化学物質の寄与

OH 反応性を与える内訳は大きく異なる。図 18 に 2004 年冬季の南大沢での OH 反応性の寄与率を示す。最大の寄与を与えているのは NO_2 であり全体の 42% となっている。NO はその寄与率は低く 7%であるが NO_x としてみると全体の 5 割を占めることになる。VOC の占める割合は 30%であり、東陽町とは NO_x と VOC の寄与が逆転していることが興味深い。また、2004 年の観測では未知反応性(unknown)が 4%と大変小さかったが、東陽町では 14%となりその寄与が有意に大きいものとなっていることが特徴的である。郊外地域に比べて都心部では VOC の発生源が多岐にわたることから、未知反応性の増加は説明できると考えられる。これらの未知反応性を与える VOC は、八王子で観測されなかったことから、比較的短寿命の化学物質である可能性が高い。今後は VOC の排出の実態を把握するためにも未知反応性の探索が求められる。

(3) 2009 年 10 月の観測

光化学活性が低下していく秋季における大気質測定を行い、OH ラジカル反応性に寄与する化学反応性

分の比較・検討を行った。観測の時系列結果を図 19 に示す。

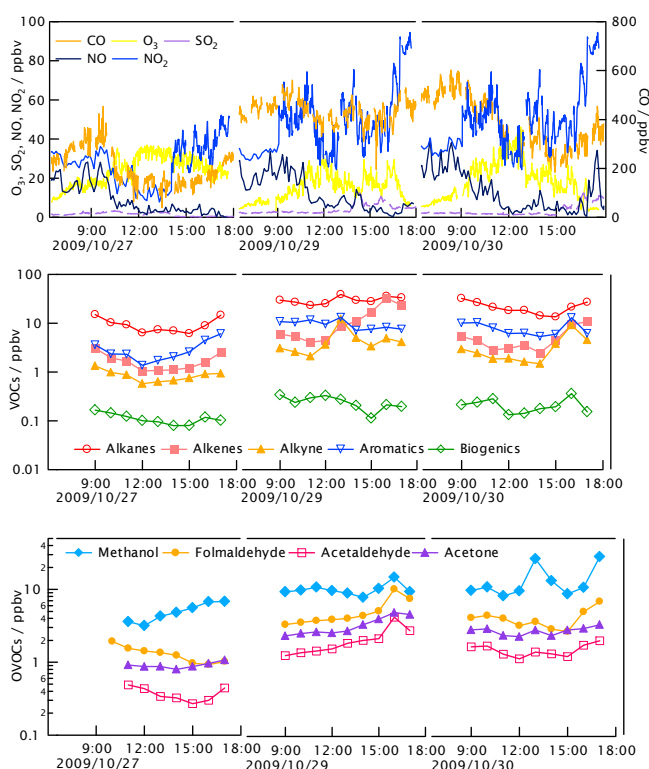


図 19 2009 年冬季に観測された汚染物質の濃度変動

NO と CO 濃度は冬季と同様良い相関が見て取れる。 $\Delta\text{NO}/\Delta\text{CO} = \text{ca. } 0.1\text{ [ppb/ppb]}$ となり同様に高年式の車両による発生源が重要と考えられる。夏期は図 1 で示す通り NO と CO 濃度の相関は低い。これは日中の NO の発生源として移動発生源に加えて、 NO_2 の光分解が重要となることで説明される。 O_3 は日中ピークを示し、夜間および早朝は低濃度となる典型的な都市型の時間変化を示す。VOC については人為起源 VOC が卓越しており、植物起源 VOC として区分されているもの(イソプレンおよびテルペン類)は低濃度であるとともに日中ピークを示さないことから、燃焼起源による影響もあるかもしれない。含酸素 VOC ではメタノールが高濃度であった。発生源については植物由来のものや人為起源のものがあるとされており詳細は不明である。また明確な日変化を示さないことも人為起源物質の重要性を示唆していると考えられる。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびアセトンと比較的類似の変動を示し、また日中ピークも存在しないことから燃焼起源が重要と

考えられる。OH 反応性の時間変化を図 20 に示す。

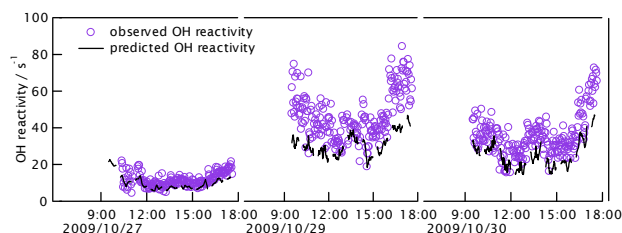


図 20 OH 反応性測定結果

OH 反応性は 10 月 27 日では小さく $10\text{--}20\text{ s}^{-1}$ で推移しており大変清浄な空気塊が卓越していた。29 および 30 日は $40\text{--}80\text{ s}^{-1}$ であった。日中に最小となり夜間に増加していく傾向があった。27 日は未知なる反応性は小さいが、29 および 30 日はかなり大きな未知物質の寄与が認められた。各化学物質の OH 反応性の

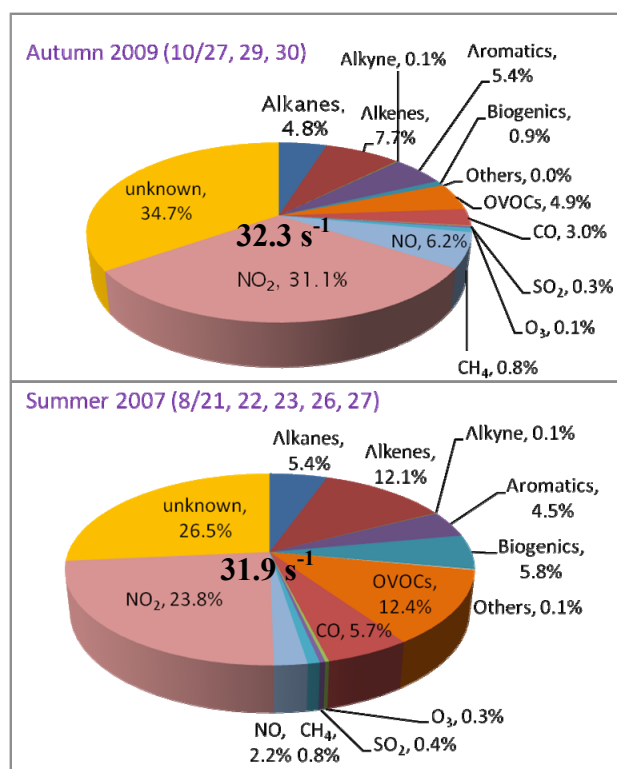


図 21 OH 反応性における各化学物質の寄与
2009 年秋季(上段)、2007 年夏期(下段)

寄与を図 21 に示す。平均の OH 反応性は 32.3 s^{-1} であり、 NO_2 が最も高い寄与(31%)を示し、未知反応性も同程度であった。比較のために同図の下段に 2007 年夏季に観測された OH 反応性の結果も示す。OH 反応性は 32.3 s^{-1} と秋季の結果とほぼ同程度であったが、

NO_2 との反応の寄与が 24% となり、秋季とは対比的であった。秋季都市大気において OH ラジカルと反応した物質の内訳では NO_x が最も高い割合を示し、OH と NO_2 の反応による硝酸生成過程が優位であることが示された。同程度の反応性を示す夏季においては VOC との反応が卓越することからオキシダントが優勢となり対比的な結果を示した。

4 各地点での OH 反応性

図 22 にこれまでの夏季の観測結果と東陽町の夏季観測で得られた結果をまとめて示す。一番右側のプロットはトータルの OH 反応性であり、

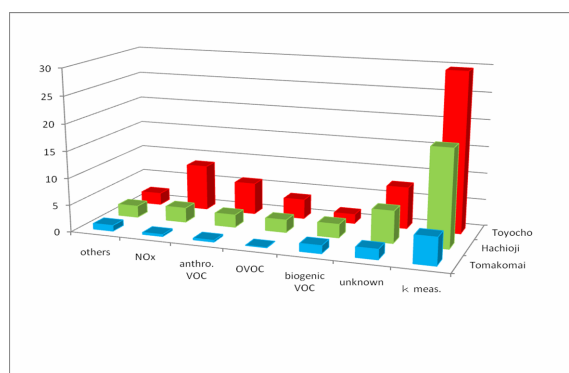


図 22 各地域での各化学成分グループによる OH 反応性の寄与

苫小牧<八王子<東陽町という順番になっている。郊外地域である八王子と都心と位置付けられる東陽町の結果を比較すると、OH 反応性の差異を与えているのは主に AVOC(anthropogenic VOC)と NO_x の違いで説明できる。その他の化学成分グループは比較的類似の値を示す。都心と郊外大気の性質は大きく異なると考えられるにもかかわらず、未知反応性(unknown)の大きさはほぼ同じであることが興味深い。また、苫小牧で観測された BVOC の OH 反応性は 1.4 s^{-1} であり、全体の 28% である。苫小牧の未知反応性は全体の 40% もあり 2 s^{-1} であった。絶対値として比較すると BVOC に対して 1.43 倍の未知反応性が存在することになる。その主な要因については現在解析中であるが、未知反応性と植物由来の Isoprene が強い相関を示すことから、未知反応性も植物由来の 1 次発生源あるいは Isoprene などのテルペノイド

表 1 各化学成分の OH 反応性

	都心部 (東陽町)	郊外 (南大沢)	森林 (苫小牧)
NO _x /s ⁻¹	8.0	2.7	0.3
AVOC /s ⁻¹	5.9	2.3	0.3
BVOC /s ⁻¹	1.8	2.5	1.4
Total /s ⁻¹	32	18	5

の 2 次的な酸化物の可能性が大きいと考えている。
苫小牧の結果を直接都心大気にあてはめることは難しいが、都心の BVOC の反応性が 1.8 s⁻¹ であることから、植物由来の未知反応性として $1.8 \times 1.43 = 2.6 \text{ s}^{-1}$

表 2 地域別における未知なる OH ラジカル反応性

	都心部 (東陽町)	郊外 (南大沢)	森林 (苫小牧)
絶対値 /s ⁻¹	8	6	2
寄与率	26%	33%	40%

と大雑把に推定される。この値から植物由来の未知反応性の重要性は疑う余地がないが、今回観測された東陽町での未知反応性は 8 s⁻¹ であり、その他の化学物質の寄与も大きいものであった。最近の筆者らの自動車排ガス実験の結果、新長期規制車両の排出ガスでさえ約 20% の未知反応性を示す結果が得られた⁸⁾。今後はその原因物質の特定を急ぐ必要がある。

【謝辞】

本調査の遂行にあたっては文部科学省の科学研究費補助金(NO. 18254001)および首都大学東京傾斜的研究費の援助を得た。また首都大学東京都市環境学部の学部学生及び大学院学生の援助によるところが大きい。

【参考文献】

- 1) Sadanaga et al., Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2648-2655 (2004).
- 2) Kato et al., Measurements of ozone and nonmethane hydrocarbons at Chichijima island, a remote island in western Pacific: Long-range transport of polluted air

from the Pacific rim region, *Atmos. Environ.*, 35, 6021-6029 (2001).

- 3) Kato et al., Urban air measurements using PTR/MS in Tokyo area and comparison with GC-FID measurements, *Int. J. Mass Spectrom.*, 235, 103-110 (2004).
- 4) Miyazaki et al., Development of Atmospheric NO Analyzer by Using a Laser-induced Fluorescence NO₂ Detector; *Atmos. Environ.*, 42, 7812-7820 (2008).
- 5) Yoshino et al., Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique- Comprehensive observations in urban atmosphere of Tokyo -, *Atmos. Environ.*, 40, 7869-7881 (2006).
- 6) Sharma et al., Characterization of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal, *Atmos. Environ.*, 34, 3297-3307 (2000).
- 7) 中嶋等、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 —, 大気環境学会誌, Vol.44, No.1, 33-41 (2009).
- 吉野等、OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断—東京郊外における総合観測—, 大気環境学会誌, Vol.40, No.1, 9-20 (2005).
- 8) Nakashima et al., Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer, *Atmos. Environ.*, 44, 468-475 (2010).