

## 首都圏における大気中 VOC 成分のオゾン生成への寄与

内田 悠太 上野 広行 石井 康一郎 鈴木 智絵\*  
 (\*非常勤研究員)

### 要 旨

揮発性有機化合物 (VOC) のオゾン生成への寄与を調査するため、2010 年度に首都圏 (狛江、清瀬、東松山) において 112 成分の VOC の観測を実施した。オゾンの生成効率を加味した VOC 濃度レベルの評価では、年間を通じてアルケンや芳香族炭化水素の割合が大きかった。また、オゾンが活発に生成される夏季には、アルデヒドや植物起源炭化水素の割合が増大していた。さらに、夏季の昼間に 2 時間ごとに VOC のサンプリングを行った結果、いくつかの成分濃度について特徴的な日変化パターンが見られた。

光化学反応による VOC 濃度の変化を詳細に調査するため、都内の実大気を用いてチャンバー試験を実施した。紫外線を照射して VOC 濃度の経時変化を測定したところ、アルケンや芳香族炭化水素は全量あるいはその一部が光化学反応により消失していた。この結果をもとに各 VOC の光化学反応による反応量を見積もると、今回用いた実大気においては特にアルデヒドの占める割合が大きかった。

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、スモッグチャンバー

## Contribution of Individual VOC species on Photochemical Production of Ozone in Ambient Air in the Metropolitan Area

UCHIDA Yuta, UENO Hiroyuki, ISHII Koichiro, SUZUKI Chie\*  
 (\*Associate researcher)

### Summary

To evaluate the contributions of Volatile Organic Compounds (VOC) on photochemical production of ozone, we investigated VOC concentration in ambient air in the metropolitan area of Japan (Komae, Kiyose and Higashimatsuyama) in 2010. While alkene and aromatic dominated throughout a year, the influence of aldehyde and biogenic VOC increased in summer. VOC were sampled every two hours during the day time in July and August, and concentrations of some VOC showed characteristic diurnal variation.

To discuss the contribution of VOC on photochemical production of ozone in more detail, we conducted chamber experiment by using ambient air in Tokyo. Some of alkene and aromatic compounds significantly decreased and were under detection limit. Aldehydes in sampled VOC dominated on reaction volume by photochemical reaction.

Key Words : Volatile Organic Compounds (VOC) , photochemical oxidant, ozone, smog chamber

## 1 はじめに

現在、東京都では全ての一般環境大気測定局で光化学オキシダント（Ox）の環境基準が未達成である<sup>1)</sup>。また近年では大都市のみならず、都市周辺部においてもOx注意報が発令されるなどOxによる大気汚染は全国的な問題となっている<sup>2)</sup>。Ox濃度を押し上げている要因としては、越境汚染によるバックグラウンド濃度の増加等が指摘されている<sup>3)</sup>。しかしながら東京都では、越境汚染の影響が全国的に度々見られる春季ではなく、夏季にOx濃度が年最高値を示すため、地域内での光化学生成の影響が大きいとみられている<sup>4)</sup>。

Oxの主な原因物質はNOxとVOCである。VOCは成分ごとにOx生成能が異なるため、効率的なOx対策を推進するにあたっては、まず成分ごとにOx生成への寄与を明らかにする必要がある。

これまでに当研究所では周辺に特定の発生源が多い都心部（主に人為由来）と八王子（主に植物由来）でVOCの観測を実施し、Ox生成への寄与という観点から成分ごとにVOCの評価を行ってきた<sup>5)</sup>。今回は東京都の平均的なVOC組成を把握するため、周辺に固定発生源が密集しておらず近傍からの排出の影響が少ない都内2地点（夏季は埼玉県を加えた3地点）においてVOCの多成分測定を行った。さらに都内の実大気を用いたチャンバー試験を行い、Ox生成に関与するVOC成分の動態を調査したのでその結果を報告する。

## 2 調査方法

### (1) 環境中VOCの多成分観測

調査は、狛江および清瀬の一般環境大気測定局において、2010年4月から2011年3月の期間中毎月実施した（表1）。この2地点は周辺に固定発生源が密集しておらず<sup>6)</sup>、局地的な排出の影響は少ないと考えられる。さらに7月及び8月は、埼玉県の東松山一般大気環境測定局を追加した計3地点で行った。調査を行った3地点の位置を図1に示す。

採取時間は、7月から9月は9時から17時の間で2時間毎とし、17時から翌9時は16時間の計5つの時間帯とした。

表 1 調査日時・地点

採取日	採取時間帯				採取地点
	昼		夜		
4/13 5/11 6/17 10/13 11/9 12/7 1/12 2/15 3/8	9-16				狛江 清瀬
7/20 7/21 8/3 8/4	9-11	11-13	13-15	15-17	狛江 清瀬 東松山
9/14	9-11	11-13	13-15	15-17	狛江 清瀬



図 1 調査地点

また、4月から6月及び10月から3月は、9時から16時、16時から翌9時の2つの時間帯とした。

測定対象としたVOCは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、含酸素有機化合物、有機ハロゲン化物、フロン類の計112成分である。分析はアルデヒド以外の成分をキャニスター採取-GC/MS法、アルデヒドをDNPH捕集管採取-HPLC法（有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠）により行った。

### (2) チャンバー試験

東京都環境科学研究所（江東区）で午前8時頃の大気を捕集バッグに採取し、紫外線を25℃で6時間照射した。バッグはFEPバッグ（内容積300L）とテフロンバッグ（内容積200L）の2種類を検討した。光源には、ブラックライト（NEC製 FL40SBL-B）を使用した。光源からの照射を開始してから一定時間ごとにオゾン濃度およびNOx濃度を測定した。VOCは紫外線照射前、30分および6時間照射時のバッグ中の大気を2（1）と同様の方法で分析した。

## 3 結果および考察

### (1) 環境中VOCの多成分観測

#### ア VOC濃度とオゾン生成能

図2に、狛江および清瀬で測定したVOC濃度を示す。濃度組成を化学種別にみると、両地点とも年間を通じてアルカンの占める割合が最も大きく、3～8割程度であっ

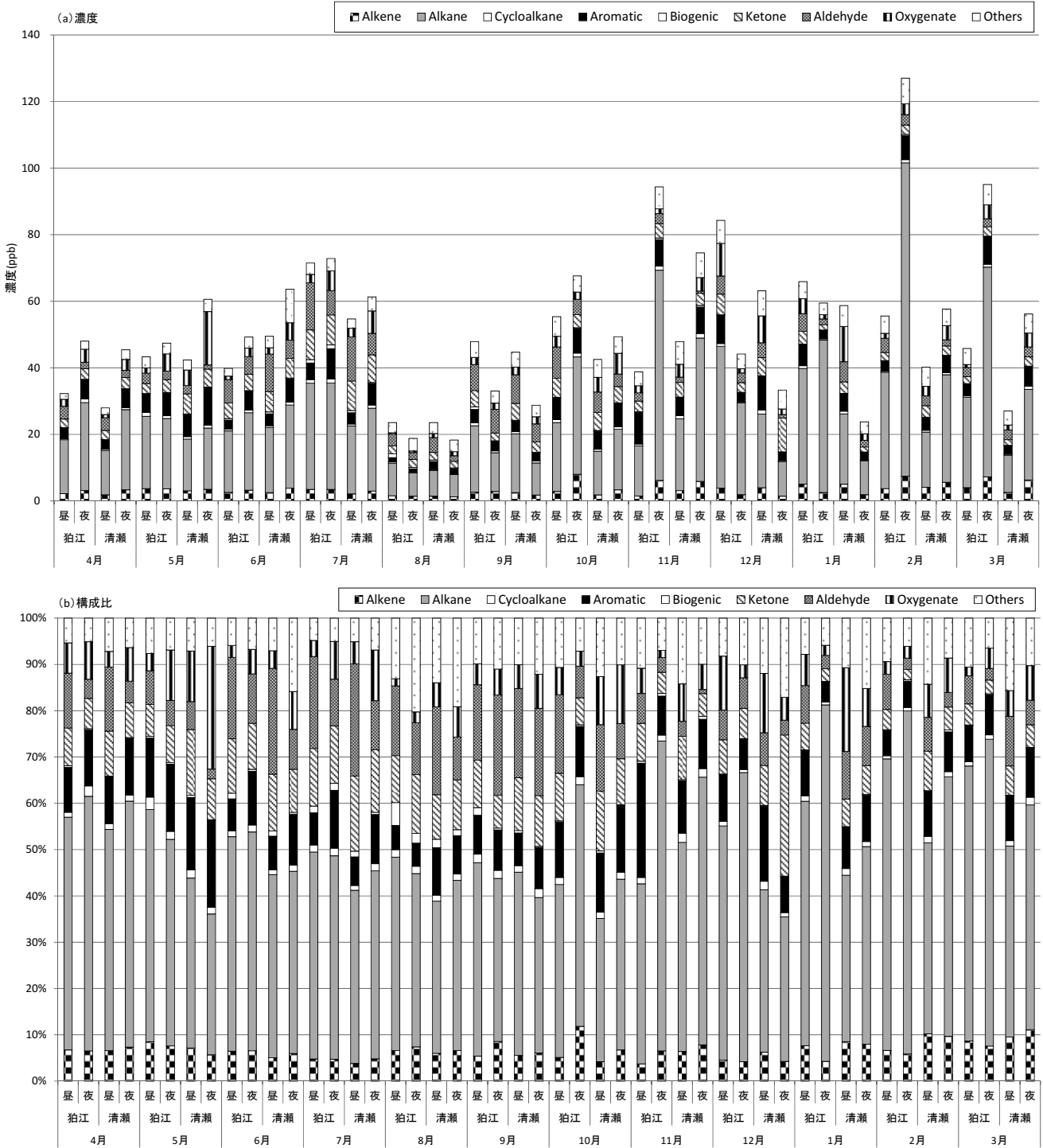


図 2 VOC の化学種別濃度

た。成分別では、アルカン類のエタン、プロパン、n-ブタン、イソペンタン、アルケン類のエチレン、芳香族のトルエン、含酸素化合物のアセトン、酢酸エチル等が主な成分であり、年平均値でそれぞれ3%以上を占めていた。また昼はアルデヒド類の構成比が高く、年平均値でホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドがそれぞれ8%、4%

であった。VOCの総量は調査日ごとに変動するが、特に8月は著しく濃度が低かった。8月の調査時は昼間の平均風速が3.4m/s (狛江)、3.9m/s (清瀬) であり、観測期間中で最も風が強かったことが一因と考えられる。

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ことが知られている。し

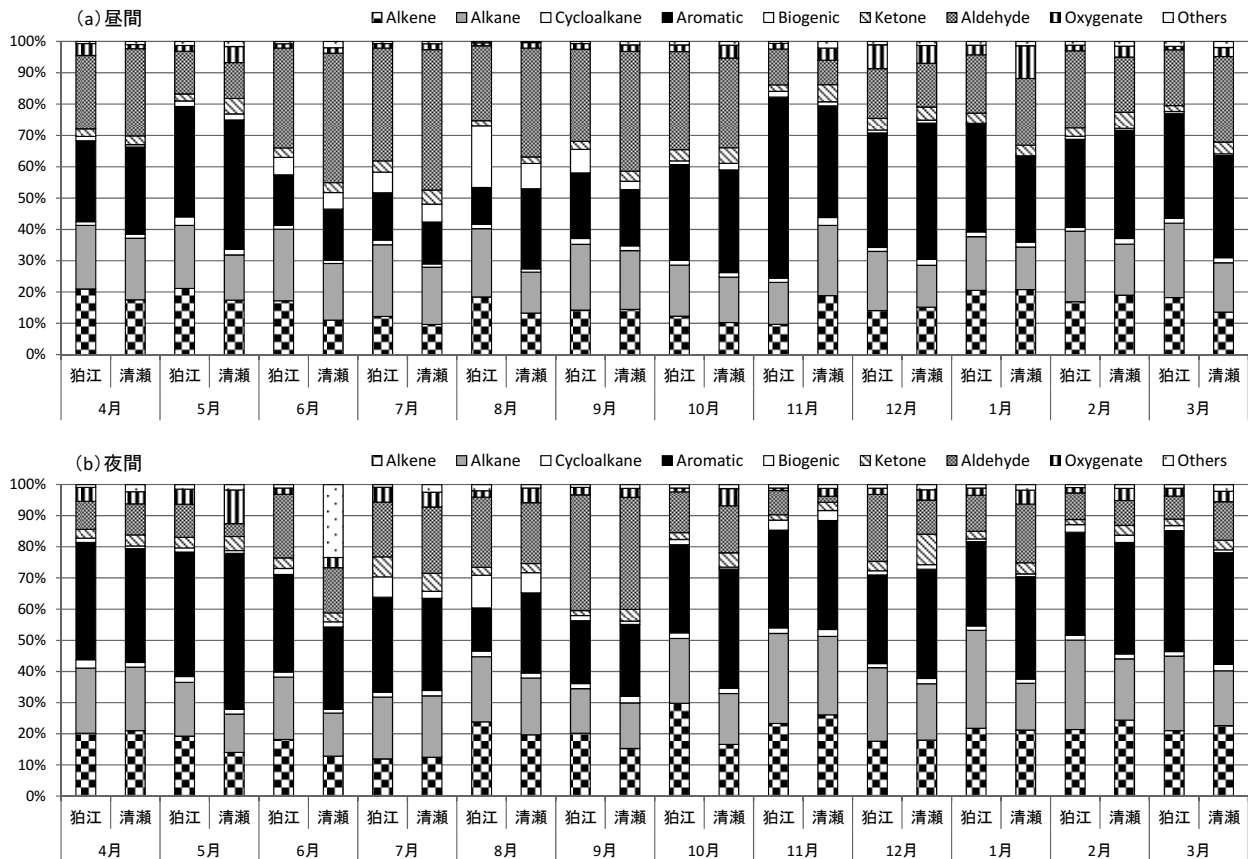


図3 昼夜別・化学種別オゾン生成能

たがって、各VOCがどの程度オゾンの生成に寄与しているかを明らかにするには、大気中のVOC濃度のみならず、この生成効率を考慮する必要がある。MIR (Maximum Incremental Reactivity, 単位:  $\mu\text{g-O}_3/\mu\text{g-VOC}$ )<sup>7)</sup>はこの生成効率の指標のひとつであり、大気中で各VOCの濃度および排出量を増加させたときのオゾンの最大増加量を表している。そこで、大気中VOC濃度にMIRを乗じたものをオゾン生成能 (単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) とし、測定した全VOC成分のオゾン生成能の内訳を図3に示す。この結果、地点間の差は小さかったものの、昼夜別・季節別には明確な違いがみられた。アルデヒドに着目すると、夏季にオゾン生成能に占める割合が増加していた。また昼の方が夜と比べてその割合が大きかった。夏季の昼間における狛江・清瀬両地点でのアルデヒドは最大で40%近くを占めており、オゾン生成において大きな役割を果たしている可能性が示唆された。同様に植物起源炭化水素の割合が夏季の昼間に増加しており、狛江において最大で約20%であった。また芳香族およびアルケンは年間を通じて概ねそれぞれ10%以上を占めていた。芳香族の割合は夏季

に低下する傾向にあった。

#### イ 夏季における集中観測

7月と8月は、埼玉県の東松山一般局を加えた3地点でVOCの観測を実施した。図4に7月と8月のOx濃度の日変化を示す。7月の観測日はOx濃度が高く、7月21日のOx日最高値は177ppb (狛江)、183ppb (清瀬)、169ppb (東松山) だった。7月20日、21日は日中南寄りの風が卓越しており、Ox濃度の日最高値を示す時間は風下側の方が遅くなる傾向にあった。一方、8月のOx濃度は低い傾向にあった。気象条件として、8月の観測日は7月の観測日と比べ風が強かった (7月昼間の平均風速は2.2m/s (狛江)・1.8m/s (清瀬)・1.2m/s (東松山)、8月昼間の平均風速は3.4m/s (狛江)・4.0m/s (清瀬)・1.8m/s (東松山)) ことが一因であると考えられる。夏季のVOC濃度の観測は、サンプリングの間隔を短くし、9-17時の時間帯に2時間ごとに実施した。成分ごとに濃度の変化をみると、特徴的な日内変動パターンがみられた (図5)。ホルムアルデヒドは日中に濃度のピークを示し、大気中で活発に

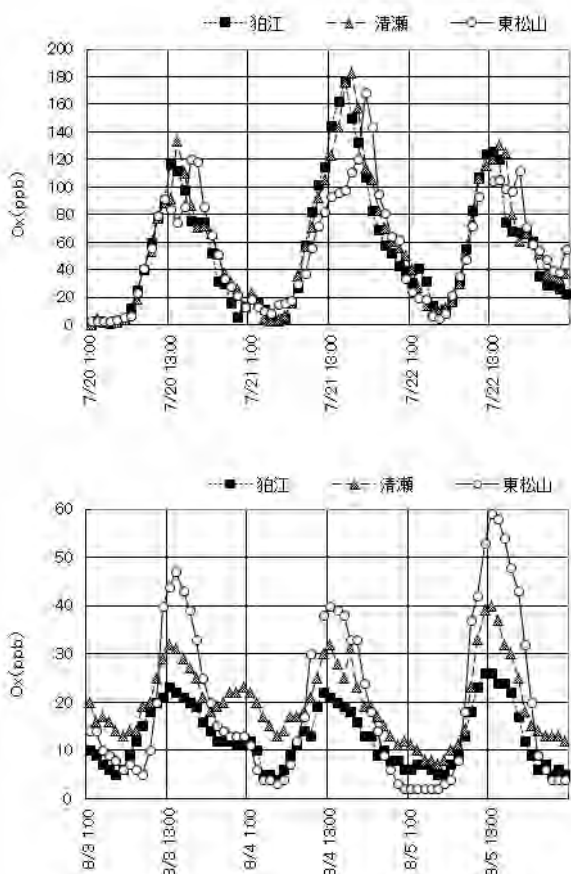


図4 観測日におけるOx濃度

二次生成されていた可能性が示唆された。同様にイソプレレンも日中に濃度が上昇する傾向が認められた。イソプレレンは日本に多く自生しているコナラ属から排出され、排出量は日中にピークを示すと報告されている<sup>8)</sup>。よって、主に植物からの排出の影響を受けこのような日変化を示したと考えられる。一方、1,2,4-トリメチルベンゼン濃度は夜に高く日中に減少していた。また他の芳香族化合物も同様な日変化パターンを示す成分があった。日中は光化学反応による消失が優先的に起こっていた可能性があるが、この点に関してはさらに観測データを蓄積し、気象条件などとの関連を調べる等、より詳細に検証を行う必要がある。

ウ 二次生成アルデヒドについて

アルデヒド類は大気中で二次生成されることが知られており<sup>9)</sup>、さらにオゾン生成能が高いため数多くのVOC成分の中でもOx生成において重要な物質といえる。表2に狛江および清瀬において観測されたアルデヒド類の濃度およびVOCの総量に占める割合を示す。7月から9月の

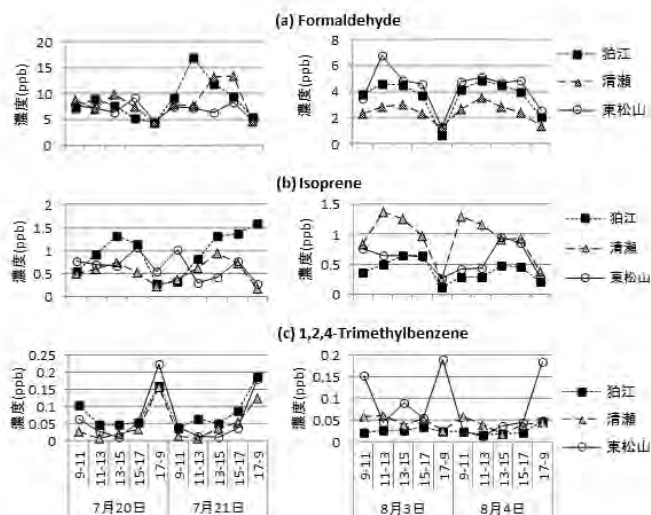


図5 VOC濃度の日変化

昼間は南寄りの風が卓越しており（7月21日9時-11時の時間帯を除く）、狛江（風上）から清瀬（風下）方面への空気塊の移流があったと予想される。そのため、狛江-清瀬間の直線距離（約19km）と昼間の平均風速（両地点の昼間の風速の平均値）より、狛江から清瀬方面へ空気塊が移流するのに要した時間を推計した。例えば、7月20日は平均風速が2.1m/sであったため、移流に要した時間は約2時間となる。よって、狛江で9時-15時に観測された濃度と清瀬で11時-17時に観測された濃度を比較した。表2の結果をみると、VOCの総量に占めるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの割合は、狛江に対して清瀬の方が大きいことがわかる。そこで調査時の気象条件をみると、7月～9月は比較の日差しが強く最高気温は30℃を超えており南寄りの風が卓越していた。よって、狛江から清瀬にかけて空気塊が移流する過程で光化学反応が進行し、アルデヒド類が二次生成された可能性がある。同様に清瀬と東松山のデータを比較した（表2）。清瀬-東松山間の直線距離は約41kmであり、7月20日・21日の両日は清瀬から東松山方面へ移流するのに8時間程度を要したと推計される。一方8月は約4時間なので、ここでは8月の観測データのみを示した。この結果からは、清瀬と東松山のアルデヒドの割合に明確な違いが認められなかった。区市町村別のPRTRデータ<sup>6,10)</sup>をもとに、狛江から清瀬に至る経路上でのVOCの排出量を推計すると（狛江と清瀬を結ぶ直線上にある区市町村とそれと隣接する区市町村を対象とした）、350 (kg/km<sup>2</sup>/年)となる。清瀬-東松山間で同様の推計をすると3300 (kg/



表2 アルデヒド濃度とVOC総量に占める割合

a) 狛江と清瀬

物質	項目	7月20日		7月21日		8月3日		8月4日		9月14日	
		9-15 狛江	11-17 清瀬	11-15 狛江	13-17 清瀬	9-15 狛江	11-17 清瀬	9-15 狛江	11-17 清瀬	9-13 狛江	13-17 清瀬
Formaldehyde	濃度(ppb)	8.0	8.1	14.4	13.3	2.7	4.2	3.0	4.4	3.9	7.0
	割合	14%	19%	12%	16%	10%	16%	13%	19%	9.8%	13%
Acetaldehyde	濃度(ppb)	3.4	3.1	8.2	5.9	0.8	1.1	0.84	1.1	2.2	3.9
	割合	6.0%	7.1%	6.9%	7.1%	3.1%	4.2%	3.5%	4.9%	5.5%	7.1%

b) 清瀬と東松山

物質	項目	8月3日		8月4日	
		9-13 清瀬	13-17 東松山	9-13 清瀬	13-17 東松山
Formaldehyde	濃度(ppb)	4.1	4.7	4.5	4.7
	割合	16%	14%	19%	17%
Acetaldehyde	濃度(ppb)	1.1	1.5	1.2	1.5
	割合	4.5%	4.5%	5.1%	5.5%

表3 ベンゼン比

a) 狛江と清瀬

物質	7月20日		7月21日		8月3日		8月4日		9月14日		平均(7-9月)		平均(12-2月)	
	9-15 狛江	11-17 清瀬	11-15 狛江	13-17 清瀬	9-15 狛江	11-17 清瀬	9-15 狛江	11-17 清瀬	9-13 狛江	13-17 清瀬	狛江	清瀬	狛江	清瀬
Formaldehyde	13	18	8.0	12	13	26	14	43	7.2	8.9	11	22	5.1	4.2
Acetaldehyde	5.7	6.9	4.5	5.5	3.7	6.8	3.8	10.9	4.0	4.9	4.3	7.0	2.8	2.6

b) 清瀬と東松山

物質	8月3日		8月4日		平均	
	9-13 清瀬	13-17 東松山	9-13 清瀬	13-17 東松山	清瀬	東松山
Formaldehyde	24	53	36	50	30	51
Acetaldehyde	6.8	17	9.6	16	8.2	16

km<sup>3</sup>/年)となり、狛江-清瀬間の約10倍多い。よって、固定発生源からの排出の影響を受け、アルデヒドの割合の変化が明確に観測されなかった可能性がある。

狛江と清瀬のアルデヒドの割合に差が認められたが、これが二次生成アルデヒドによるものであるか検証を試みた。狛江から清瀬、東松山へと空気塊が移流する経路では複数の幹線道路が通っており、自動車排出ガスの影響は無視できないと予想される。そしてアルデヒド類は自動車排出ガス中の成分の1つであるため<sup>11,12)</sup>、自動車排出ガスが清瀬のアルデヒド濃度を押し上げた可能性もある。そこでベンゼン比<sup>13)</sup>(ベンゼン濃度(ppb)に対するアルデヒド濃度(ppb)の比)による検証を行った。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびベンゼンは大部分が移動発生源から排出される<sup>14)</sup>。また、移動発生源からの年間排出量をもとに狛江と清瀬のベンゼン比を試算する

と<sup>15,16)</sup>、2地点間の相対比は約13%であり、値は概ね一致する。広域的に見ても、東京都と埼玉県のベンゼン比は相対比10%の範囲内で一致している<sup>16)</sup>。よって、空気塊が移流する間にアルデヒドの二次生成がなければ、両地点におけるベンゼン比は近似した値を示すはずである。反対にアルデヒドが二次生成される条件では風下側のベンゼン比が高くなると予想される。狛江と清瀬について、観測された大気中の濃度をもとにベンゼン比を算出したところ、6月から9月の調査日はいずれも清瀬の方が狛江に対して高いベンゼン比を示した(表3)。比較として冬季(12月~2月)のベンゼン比の平均値を示したが、月によりばらつきはあるものの夏季ほどには両地点で明確な差はみられなかった。したがって7月から9月は、狛江から清瀬への移流中にアルデヒドが活発に二次生成されたため、清瀬におけるアルデヒドの構成比が高くなったものと考えられる。同様に、清瀬と東松山のベンゼン比を比較すると東松山の方が値は大きかった(表3)。前述のようにVOC総量に占めるアルデヒドの割合からは明確ではなかったが、ベンゼン比を用いた検証により清瀬-東松山間においてもアルデヒドの二次生成が進行していた可能性が示唆された。

表4 捕集バッグの太陽光中紫外線(B波)透過率

調査日	捕集バッグ	紫外線量 (W/cm <sup>2</sup> )		透過率
		バッグ透過前	バッグ透過後	
2010年8月24日	テフロンバッグ	1200	400	0.33
2010年8月24日	テドラバッグ	1200	800	0.67
2010年9月21日	FEPバッグ	924	792	0.86
2010年9月21日	テドラバッグ	924	684	0.74

1) 紫外線量はバッグ2枚厚の測定値

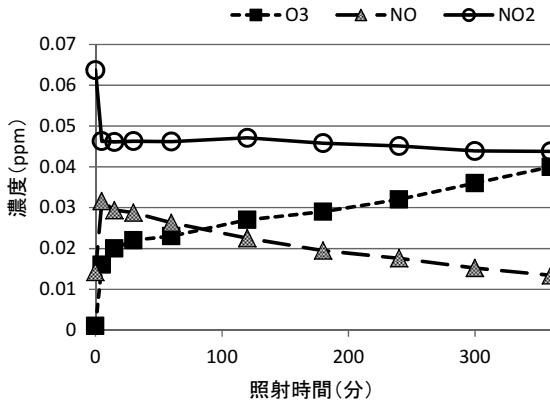


図6 オゾンとNOx 濃度の経時変化

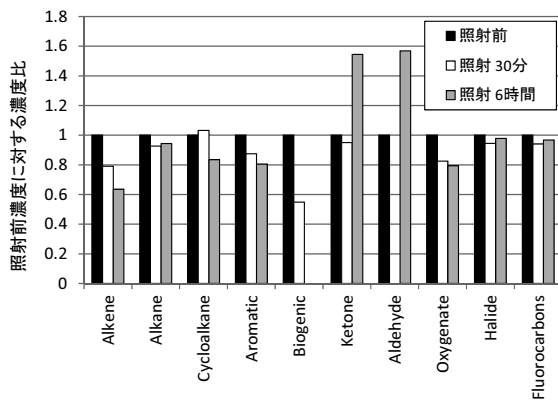


図7 VOCの化学種別濃度変化

1) 照射30分のアルデヒド濃度は欠測

(2) チャンバー試験

ア 試験結果の概要

実際の環境大気におけるVOC濃度は、発生源からの排出、気象条件、光化学反応による生成・消失といった様々な要素から影響を受ける。よって、光化学反応におけるVOCの動態を正確に知るためには、発生源からの排出や気象の影響を排除する必要がある。そこで今回、チャンバー試験を実施した。チャンバー試験は、発生源からの排出や気象の影響を受けず、同一の大気に対して継続して紫外線を照射した時のVOCの濃度変化を観測できるので、光化学反応におけるVOCの動態を調査するのに適した方法といえる。

今回は、都内の実大気を捕集バッグに採取し、紫外線を照射する方法を採用した。実験を始めるにあたり、まず捕集バッグの材質を検討した。帯域型紫外線計(UV-B計)でバッグの紫外線透過率を測定したところ、FEPバッグの透過率が最も良好であった(表4)。よって捕集バッグにはFEPバッグを採用した。またFEPバッグに大気を

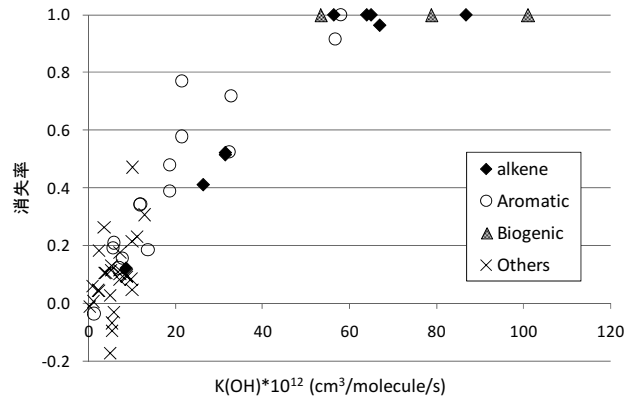


図8 反応速度定数と消失率の関係

1) アルデヒドとケトンを除く

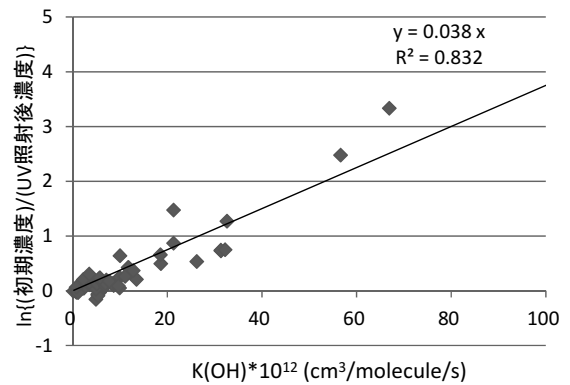
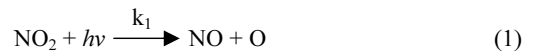


図9 反応速度定数とVOC濃度の関係

充填し遮光下で6時間放置したところ、大気中のVOC成分濃度はほぼ一定であり、バッグへの吸着はほとんど見られないことを確認した。

光源の光強度の指標としては、NO<sub>2</sub>の光解離反応(式1)の光解離定数k<sub>1</sub>が用いられている<sup>17)</sup>。今回の実験で使用した光源のk<sub>1</sub>は、k<sub>1</sub>=0.29 (min<sup>-1</sup>)であった。目安として、真夏の太陽光強度はk<sub>1</sub>=0.4 (min<sup>-1</sup>)程度である。



実験に用いた大気は、2010年9月22日午前8時頃に東京都環境科学研究所の敷地内にて採取した実大気である。図6に紫外線を照射した時のオゾン濃度およびNO<sub>x</sub>濃度の経時変化を示した。オゾンの初期濃度はゼロだったが、照射直後に濃度が急激に増加した。その後も緩やかに増加を続け、6時間の照射を終えた時点で40ppbとなった。

VOCの化学種別に、初期濃度に対する紫外線照射後の濃度比を図7に示す。この図をみると、アルケン、アルカン、シクロアルカン、芳香族炭化水素、植物起源炭

化水素は照射により濃度が減少していく様子がわかる。中でも植物起源炭化水素は6時間の光照射後に濃度が検出下限値未満となった。したがって、前述した狛江・清瀬・東松山での夏季の観測で、植物起源であるイソプレン濃度が日中に増加していた現象は、反応による消失量よりも放出される量が多いことによると考えられる。反対に、アルデヒドおよびケトン類は紫外線照射により濃度が増加し、6時間照射した後に初期濃度の約1.5倍となった。アルデヒドおよびケトン類は、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素から二次生成されることが知られており<sup>18)</sup>、今回の結果は前述の環境観測データと一致した。

イ VOCの消失とオゾン生成に関する考察

脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素をはじめとした大気中のVOCは、沈着や化学反応で消失する。化学反応の反応相手としてはOHラジカルが重要であり、紫外線存在下でのVOCとOHラジカルとの一連の反応サイクルの中でオゾンやアルデヒド類が生成されるとともに、この反応が大気中VOCの主な消失源の一つとなっている<sup>19)</sup>。そこ

表5 各指標において割合の大きいVOC成分

VOC反応量			オゾン生成能		
化学種	成分	割合	化学種	成分	割合
Aldehyde	Formaldehyde	16%	Aromatic	Toluene	18%
Aldehyde	Acetaldehyde	12%	Aldehyde	Formaldehyde	17%
Aromatic	Toluene	10%	Aldehyde	Acetaldehyde	7%
Alkane	Isopentane	6%	Alkane	Isopentane	6%
Alkene	Ethylene	3%	Alkene	Ethylene	6%
Oxgenate	Ethylacetate	3%	Alkene	Propylene	2%
Alkene	2-Methyl-2-Butene	2%	Alkene	2-Methyl-2-Butene	2%
Alkane	n-Pentane	2%	Oxgenate	Ethylacetate	2%
Alkene	Propylene	2%	Alkane	n-Butane	2%
Aldehyde	Propionaldehyde	2%	Alkane	n-Pentane	2%
Alkane	n-Butane	1%	Aromatic	m,p-Xylene	2%
Alkene	trans-2-Pentene	1%	Aromatic	Ethylbenzene	2%
Alkane	2-Methylpentane	1%	Oxgenate	Methylethylketone	2%
Alkene	trans-2-Butene	1%	Alkane	Isobutane	2%
Alkene	cis-2-Butene	1%	Aldehyde	Propionaldehyde	1%
Alkane	Isobutane	1%	Alkane	2-Methylpentane	1%
Alkane	Hexadecane	1%	Alkane	1,2,4-Trimethylbenzene	1%
Alkene	cis-2-Pentene	1%	Alkane	Propane	1%
Alkene	3-Hexene	1%	Aromatic	o-Xylene	1%
Alkane	2-Methyloctane	1%	Alkene	trans-2-Pentene	1%

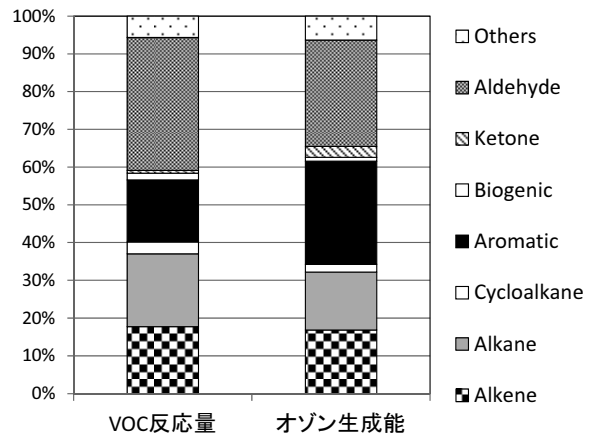


図10 VOC反応量とオゾン生成能

$$\text{消失率} = \frac{\text{初期VOC濃度} - \text{紫外線照射後濃度}}{\text{初期VOC濃度}} \quad (2)$$

$$\text{VOC反応量(ppb)} = \text{初期VOC濃度} - \text{紫外線照射後濃度} \quad (3)$$

$$\text{オゾン生成能}(\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3) = \text{初期VOC濃度} \times \text{MIR} \quad (4)$$

で、VOCとOHラジカルとの反応速度定数( $k_{OH}$ )<sup>20-22)</sup>と、今回のチャンバー試験で得られた各VOC成分の消失率(式2)の関係を図8に示す。その結果、OHラジカルとの反応性が高いVOC成分ほど、紫外線照射により消失が進行していることがわかった。特にアルケンや植物炭化水素といった非常に反応性の高い成分( $k_{OH} = 50 \times 10^{-12} \text{ molecule/cm}^3/\text{s}$ 以上)は、6時間の照射後にほぼ全量が消失していた。次に反応速度論に基づいて、各VOC成分の濃度とOHラジカルとの反応速度定数の関係をプロットした(図9)。その結果、良好な直線関係が得られた。したがって、VOCの消失はOHラジカルとの反応が一因であると考えられる。しかしアルケン類や植物起源のイソプレン、モノテルペン類といった不飽和結合を持つ化合物はオゾンとの反応も考慮する必要がある。今回のチャンバー試験におけるオゾン濃度の平均値(約



30ppb) を用いてオゾンとの反応によるVOCの寿命 ( $\tau_{O_3}$ ) を試算し<sup>20-22)</sup>、OHラジカルとの反応によるVOCの寿命 ( $\tau_{OH}$ ) と比較した。2-ブテン (trans, cis) と2-メチル-2-ブテン、リモネンは $\tau_{O_3}$ と $\tau_{OH}$ が同程度の値であった。一方、その他のアルケン類、イソプレン、モノテルペン類計10成分については、 $\tau_{O_3}$ は $\tau_{OH}$ と比べて2~20倍長くOHラジカルとの反応が優先的に起こっていたと示唆された。また、トルエン等の芳香族では $\tau_{O_3}/\tau_{OH} > 10,000$ であり、オゾンとの反応は無視できると考えられる。これらVOCとオゾンとの反応では、アルキルラジカル (VOCとOHラジカルとの反応においても生成する物質でありオゾン生成に寄与する) やカルボニル化合物が生成する。

反応した各VOC成分のオゾン生成への影響の大きさを見積もるため、各成分の初期濃度と紫外線照射後の濃度の差をVOC反応量とした (式3)。そして式3から求めた反応量を足し合わせてVOCの総反応量を求めた。この総反応量に対する各VOC成分の割合を化学種別に求め、オゾン生成能 (式4) と比較した (図10)。なおアルデヒドおよびケトンは紫外線照射後に濃度の増加が認められたため、光化学反応による反応量は不明である。そのため図9の直線式にアルデヒドおよびケトンの反応速度定数を代入して、紫外線照射後の濃度を推定した。よって、二次生成アルデヒドおよび二次生成ケトンの反応量は考慮していないことに注意されたい。

VOC反応量では芳香族が相対的に小さく見積もられており、オゾン生成能と比べて割合はおおよそ2/3であった。反対にアルケン、アルカン、アルデヒドおよび植物起源VOCは、VOC反応量の方が全体に占める割合はやや大きかった。こうした多少の違いはあるものの、VOC反応量から見積もった結果は、従来からVOCのオゾン生成効率の指標として用いられてきたオゾン生成能<sup>23,24)</sup>の試算結果と近似していた。次に図10の結果について、割合の大きい上位20成分を示した (表5)。VOC反応量およびオゾン生成能共に上位3成分はアルデヒド類およびトルエンであった。しかしその順位は異なっており、VOC反応量では前者の割合が大きかった。ただしVOC反応量の方は、2次生成アルデヒドの反応量は考慮していないため、総反応量に占めるアルデヒド類の割合は過少に見積もられている可能性がある。VOC反応量の方では、ヘキサデカン、cis-2-ペンテン、3-ヘキセンといった成分が上位を占めて

おり、これらはオゾン生成能の上位20成分には見られなかった。また、今回新たに測定対象に追加した2-メチル-2-ブテンやプロピオンアルデヒド<sup>25)</sup>といった成分の割合も大きいことがわかった。

#### 4 まとめ

##### (1) 環境中VOCの多成分観測

VOCのオゾン生成への寄与を調査するため、都内2地点 (夏季は埼玉県を加えた3地点) でVOCの観測を行った。その結果は、以下のとおりである。

- ・オゾン生成能を指標として評価すると、アルデヒドと植物起源炭化水素の割合が夏季に増加していた。
- ・アルデヒドについてベンゼン比を用いた検討を行い、光化学反応による二次生成が夏季に活発に起こっていたことが示唆された。

こうした光化学反応が活発に起こる条件下でのオゾン生成におけるVOCの影響を詳細に解析するため、今後夏季に集中的に観測を行う予定である。

##### (2) チャンバー試験

光化学反応におけるVOCの動態を調査するため、チャンバー試験を実施した。その結果は、以下のとおりである。

- ・紫外線の照射により光化学反応が進行し、アルケン、植物起源炭化水素等の全量あるいは一部が消失した。
- ・アルデヒドとケトンは紫外線照射によって二次生成され濃度が増加していた。

紫外線照射による各VOC成分の消失量を用いてオゾン生成への影響を見積もった結果の概要を述べた。このVOC反応量を用いた手法は、各VOCとOHラジカルとの反応における生成物の違いが表現されておらず、成分ごとのオゾン生成効率の違いが十分に反映されていないと思われる。よって、オゾン生成における寄与を詳細に評価するには、反応したVOC量とオゾン生成量の関連付けを検討する必要がある。また、今回示したのは特定の1日・1地点の試験結果のみであるため、今後季節別や地点別に同様の評価を行っていく必要がある。

#### 5 謝辞

本調査・観測に際し、埼玉県環境科学国際センターの竹内庸夫副室長、梅沢夏実担当部長をはじめ、関係者の

方々に大変お世話になりました。記して厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 東京都環境局：大気汚染常時測定局測定結果報告（平成21年度年報）
- 2) 手島裕明：国内のPM<sub>2.5</sub>環境濃度及び測定法・モニタリングについて、シンポジウム 微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の現状と今後の課題要旨集、pp.8-15(2010)
- 3) 光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会（環境省）：中間報告（2007）
- 4) 大原利真 編（国立環境研究所と地方環境研究所とのC型共同研究）：光化学オキシダントと粒子状物質の汚染特性解明に関する研究、国立環境研究所研究報告、203、pp.159-168(2010)
- 5) 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
- 6) 東京都環境局、[PRTR] 東京都における区市町村別の届出事業所数・排出量移動量(平成21排出年度)  
<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/chemical/control/attachement/H21prtrkusibetsu.pdf>
- 7) W. P. L. Carter : Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications, Revised Final Report to the California Air Resources Board (2010)
- 8) 鳴海大典ら、都市域の昇温が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響、日本建築学会環境系論文集、612、pp.89-96(2007)
- 9) 石井康一郎ら、大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定、東京都環境科学研究所年報2010、pp.141-143
- 10) 埼玉県、排出量等集計結果(平成21年度実績)、  
<http://www.pref.saitama.lg.jp/site/kagaku-tekiseikanri/haishutsu-shukei-21.html>
- 11) 星純也ら、自動車トンネルを利用した排出ガス調査（Ⅲ）、東京都環境科学研究所年報2002、pp.12-18
- 12) 木下輝昭ら、最新規制適合のガソリン車から排出される揮発性有機化合物（VOC）の調査、東京都環境科学研究所年報2009、pp.93-96
- 13) 星純也ら、道路沿道および後背地における炭化水素成分の組成と濃度分布、東京都環境科学研究所2004、pp.85-93
- 14) 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)
- 15) 環境省、地域別PRTR非点源排出量推計マニュアル（第1版）資料5自動車及び二輪車に係る市区町村別の走行量データ（平成15年）  
[http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/past\\_hiten.html](http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/past_hiten.html)
- 16) 経済産業省・環境省、PRTR届出外排出量の推計方法（平成21年度）  
[http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegai\\_siryo.html](http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegai_siryo.html)
- 17) H. Akimoto et.al., Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System, *American Chemical Society*, 13, pp.53-58(1979)
- 18) 秋元肇ら、光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する基礎的研究、国立公害研究所研究報告、87、pp.1-15, 39-83(1986)
- 19) 梶井克純ら、沖縄におけるバイオマスエアロゾルのトレーサー（CO、VOC）の観測と輸送プロセスの解明、環境省環境研究総合推進費研究成果報告書、C-051、pp.32-45
- 20) R. Atkinson, Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *J. Phys. Ref. Data, Monograph*, 2, pp.1-216(1994)
- 21) R. Atkinson, Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds:1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Ref. Data*, 26, pp.215-290(1997)
- 22) R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 34, pp.2063-2101(2000)
- 23) 竹内庸夫ら、埼玉県における揮発性有機化合物の昼夜別濃度の比較、第37回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集、pp.56-57(2010)
- 24) 星純也ら、大気中VOCモニタリングデータを用いた排出源およびオゾン生成能の評価、東京都環境科学研究所年報2005、pp.93-101
- 25) 上野広行ら、加熱脱着GC/MSを用いたVOC測定 の検討、東京都環境科学研究所年報2011、pp.143-144