

東京都における光化学オキシダント関連の 調査・研究結果

(財)東京都環境整備公社東京都環境科学研究所

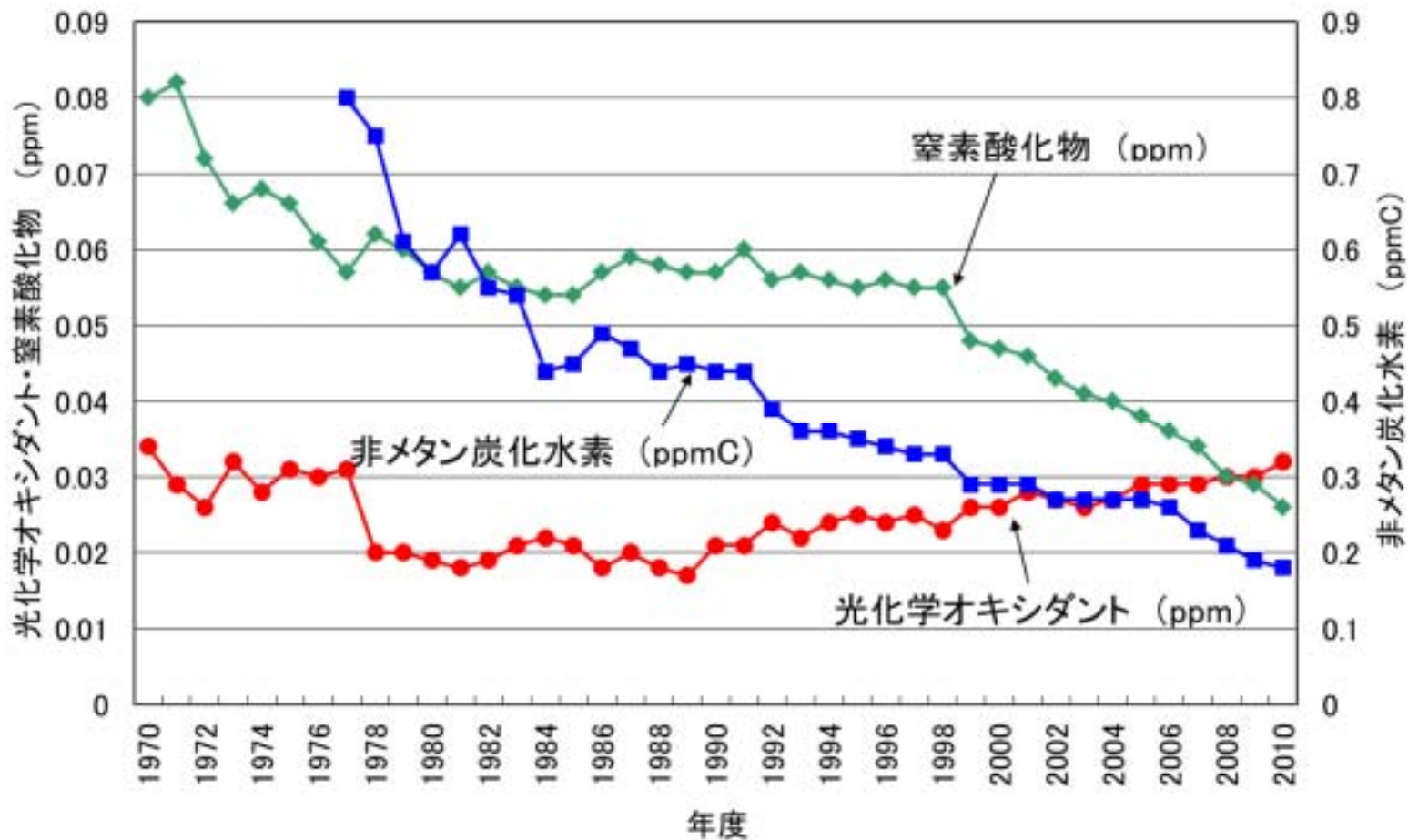
石井康一郎

東京都環境局化学物質対策課

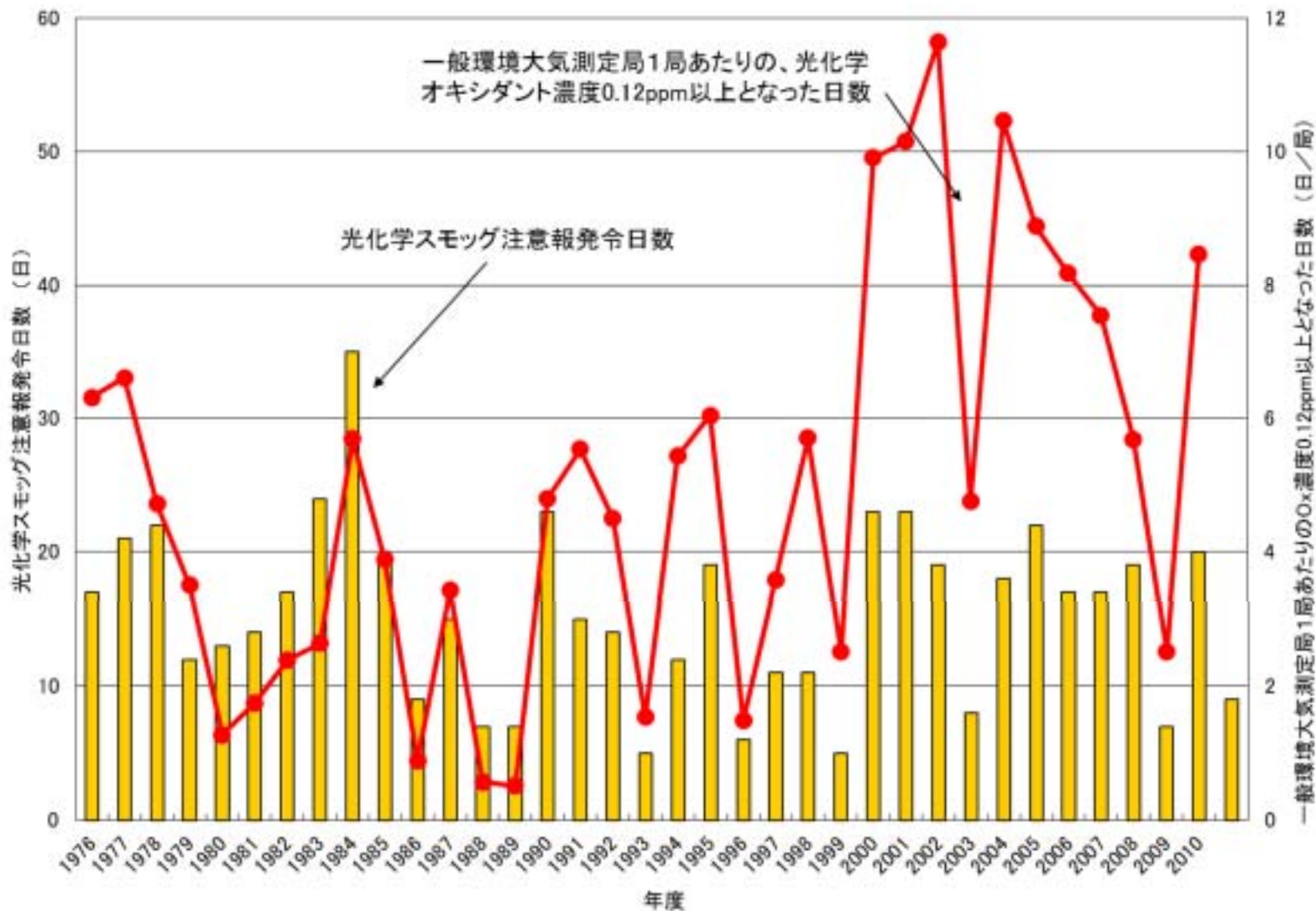
星純也

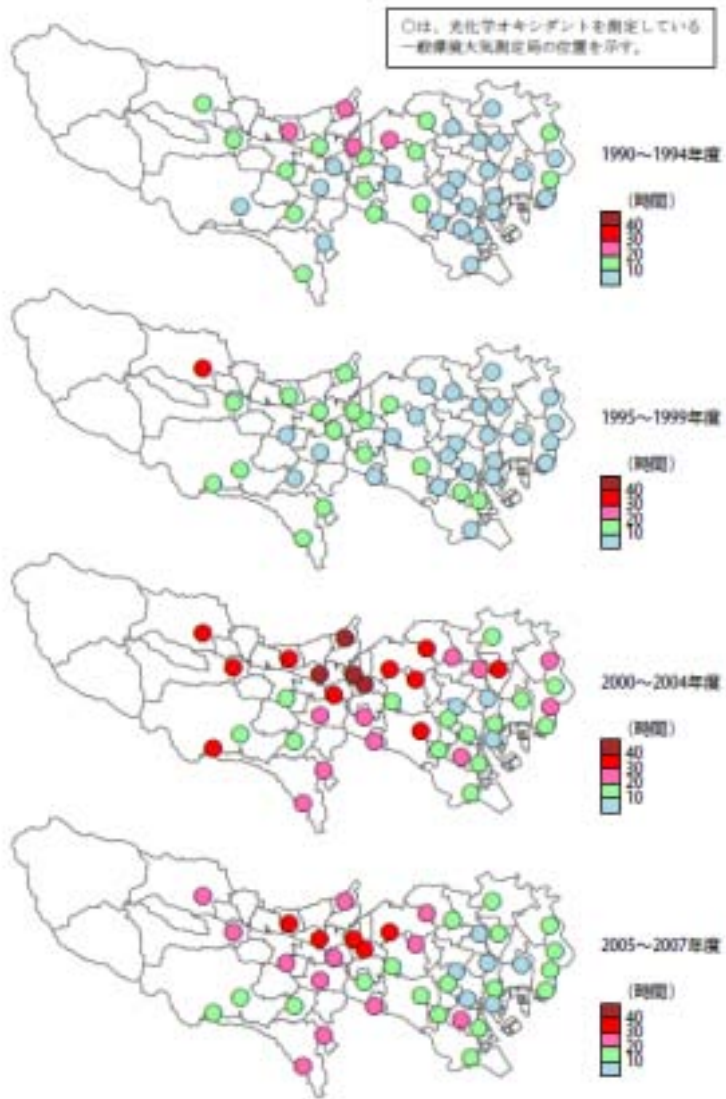
都内の光化学オキシダントの状況

東京都内の光化学オキシダント(5～20時)、窒素酸化物、非メタン炭化水素の年平均濃度の推移



東京都内における光化学スモッグ注意報発令日数と一般測定局1局あたりの光化学オキシダント濃度0.12ppm以上となった日数の推移





光化学オキシダント濃度が0.12ppm
以上の年間時間数の推移(東京都
内一般環境測定局)

図 3.5 光化学オキシダント濃度が 0.12ppm 以上の年間時間数の推移

高濃度日における13～16時の光化学オキシダント濃度
(3ヵ年平均値)分布の推移

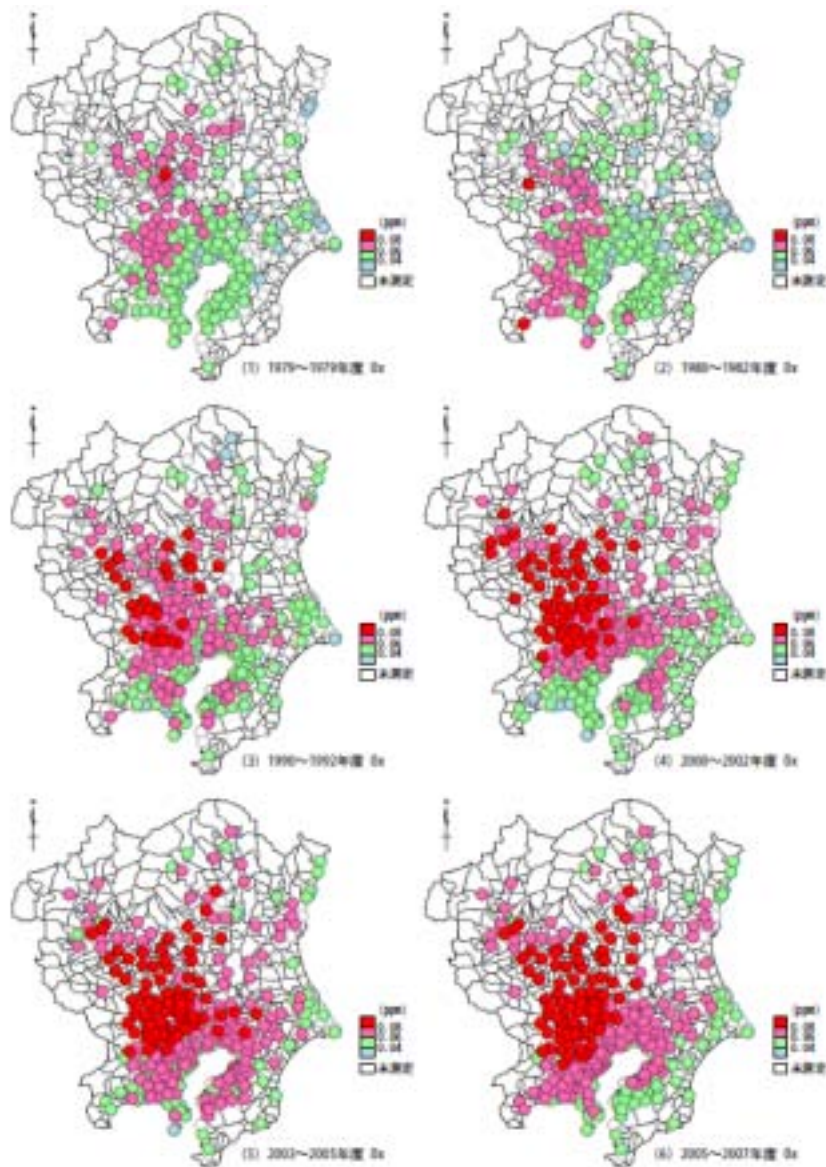


図3.9 「高濃度日」における13～16時の光化学オキシダント濃度の3ヵ年平均値

オキシダント生成に係るVOC ホルムアルデヒド

研究の背景

関東地域では、原因物質の濃度低下にもかかわらず光化学オキシダント濃度は上昇傾向にある

VOC成分のオゾン生成に果たす役割
OHラジカル寿命測定によって
VOC反応性の評価
効率的な削減対策検討

07年8月にOHラジカル測定を中心とする集中観測を共同研究として実施(東京都江東区)、その中でホルムアルデヒドを連続測定した(Hantzche法)

目的

光化学オキシダント生成におけるホルムアルデヒドの重要性

OH反応性に占める割合

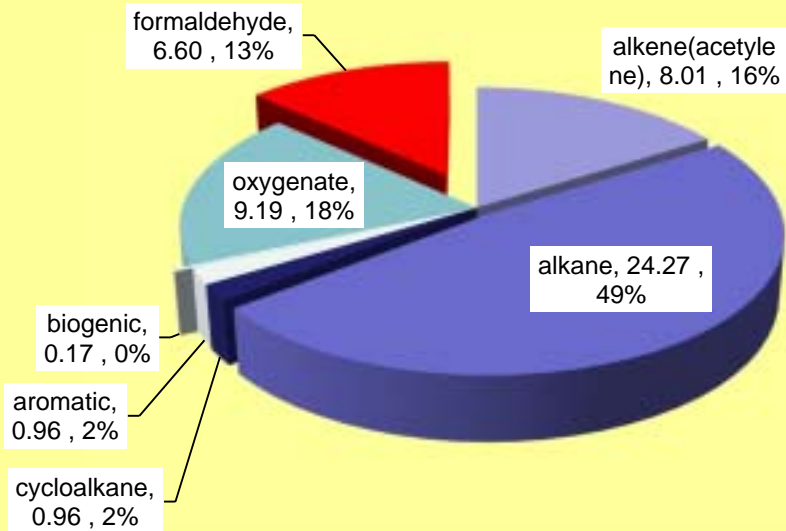
MIR:8.96

濃度範囲（夏期:10.8~2.4ppb）

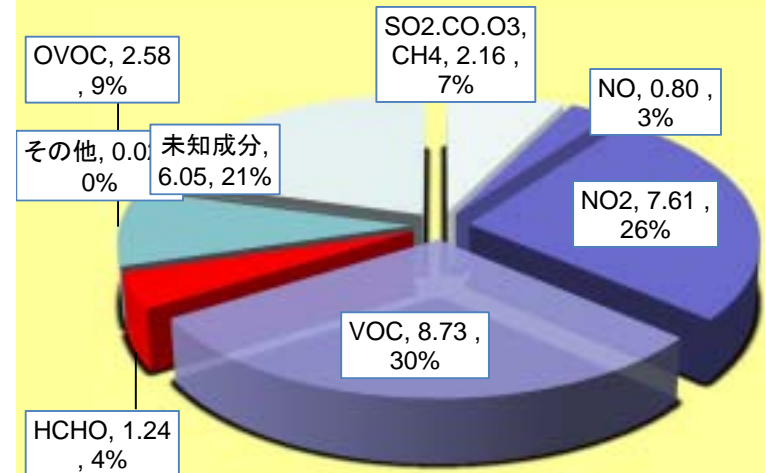
発生の特徴：一次排出と二次生成

濃度変化の特徴を示すとともに、排出量と生成量の推定を試みる

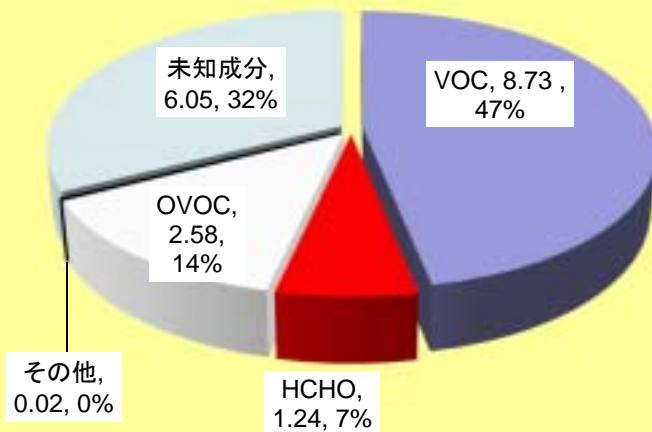
VOC成分濃度寄与 (ppb,%)



OHラジカル反応性寄与内訳(s⁻¹,%)

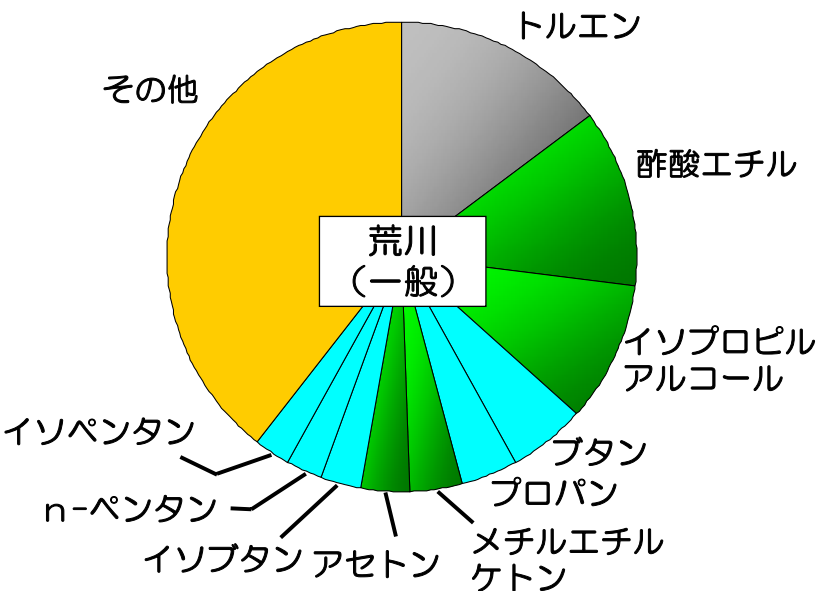


OH反応性VOC寄与内訳(s⁻¹,%)

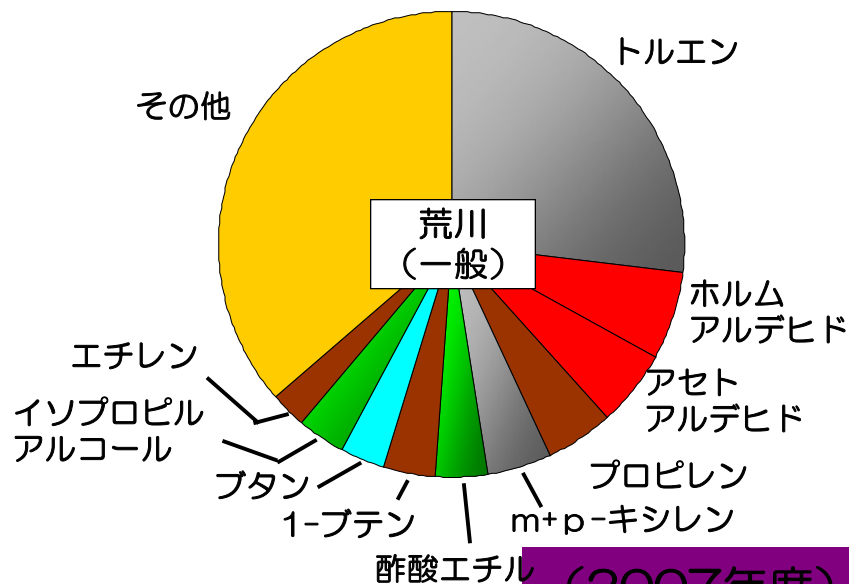


2007年8月21～27日(東京都江東区)

都内大気中の主要VOCs 成分の濃度への寄与割合



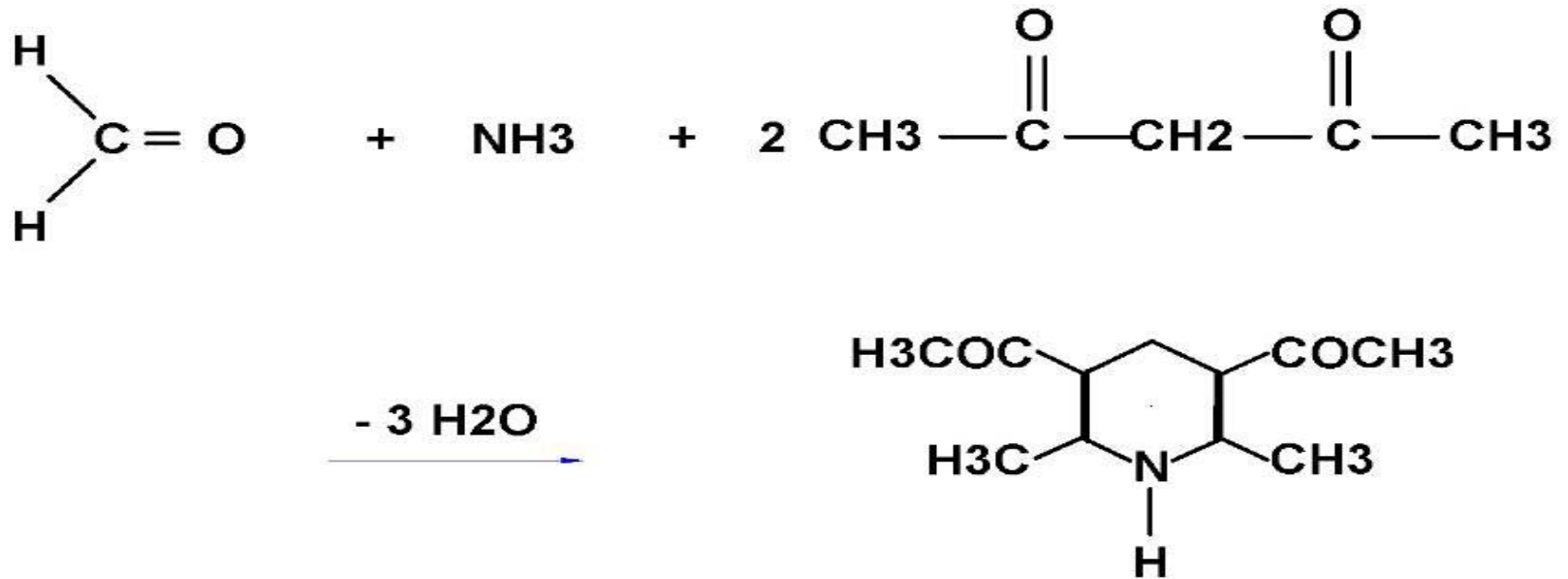
都内大気中の主要VOCs成分 のオゾン生成への寄与割合



(2007年度)

上位10成分及び
その他の成分

ホルムアルデヒド測定法

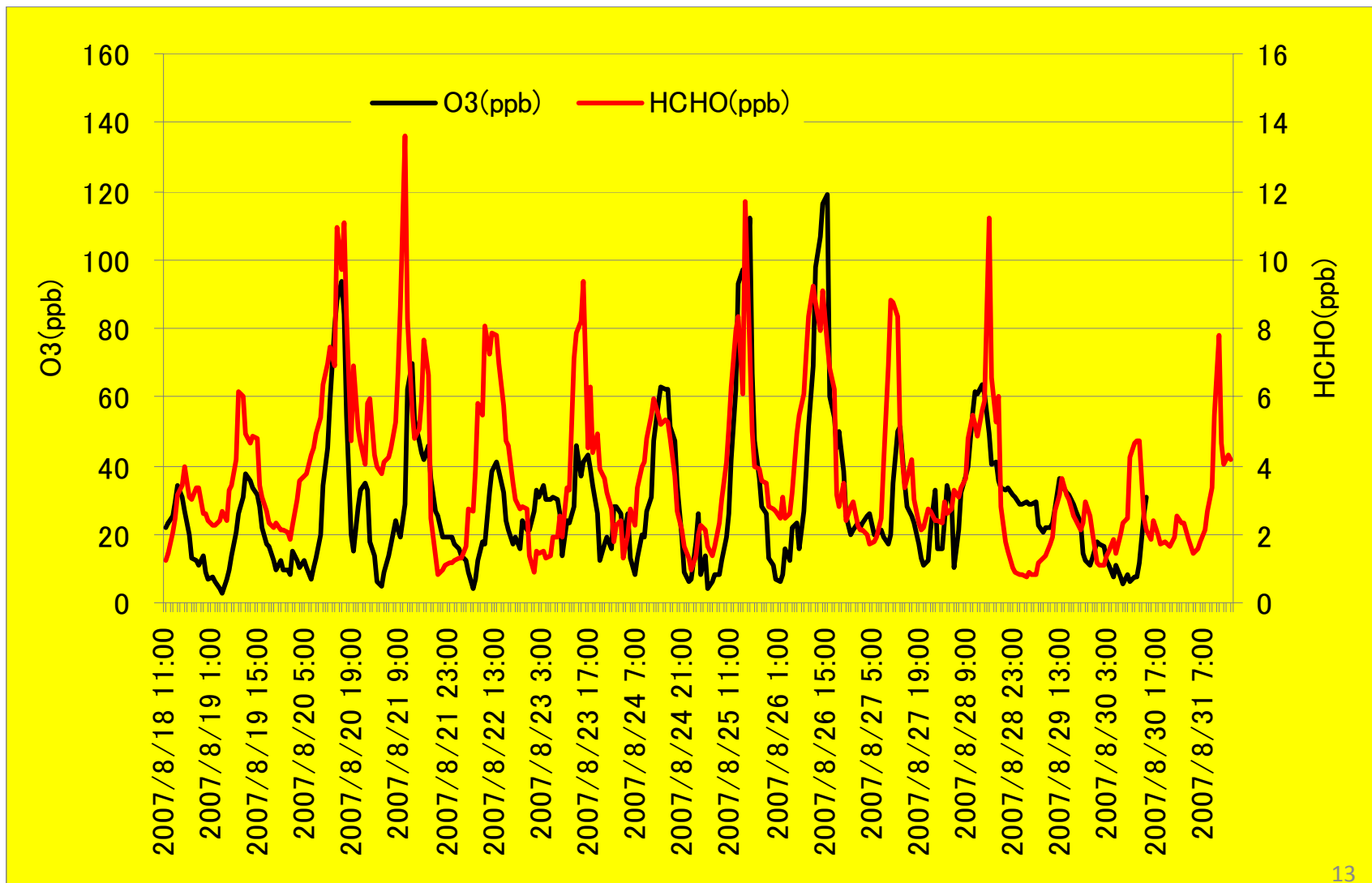


α - α' -dimethyl- β - β' -diacetyl-pyridine

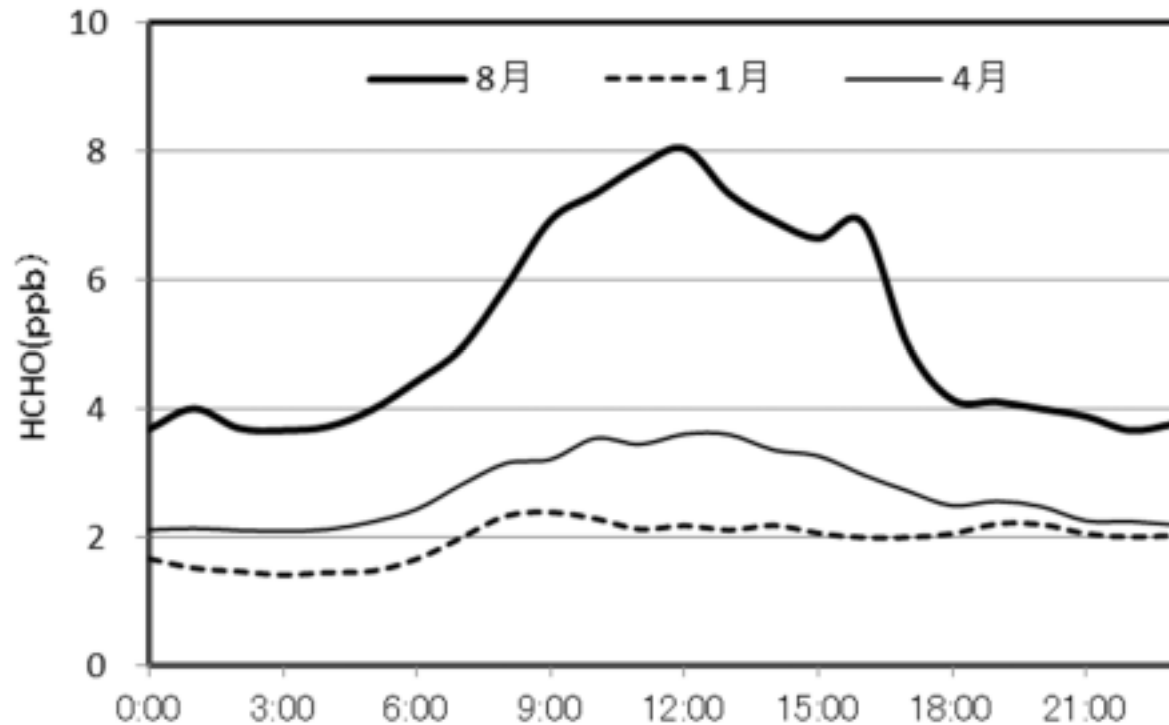
Reaction Scheme of the "Hantzsch"- Reaction

励起波長: 410nm, 検出波長: 510nm

オゾン濃度とホルムアルデヒド濃度の変動(070818~070831)



ホルムアルデヒド濃度の月別時間変化



8月は日中に二次生成により濃度が高くなる、光化学反応の活発でない1月には、濃度の時間変化は小さい。4月には日中の濃度上昇がみられる。

重回帰解析

<一次排出と二次生成の関係>

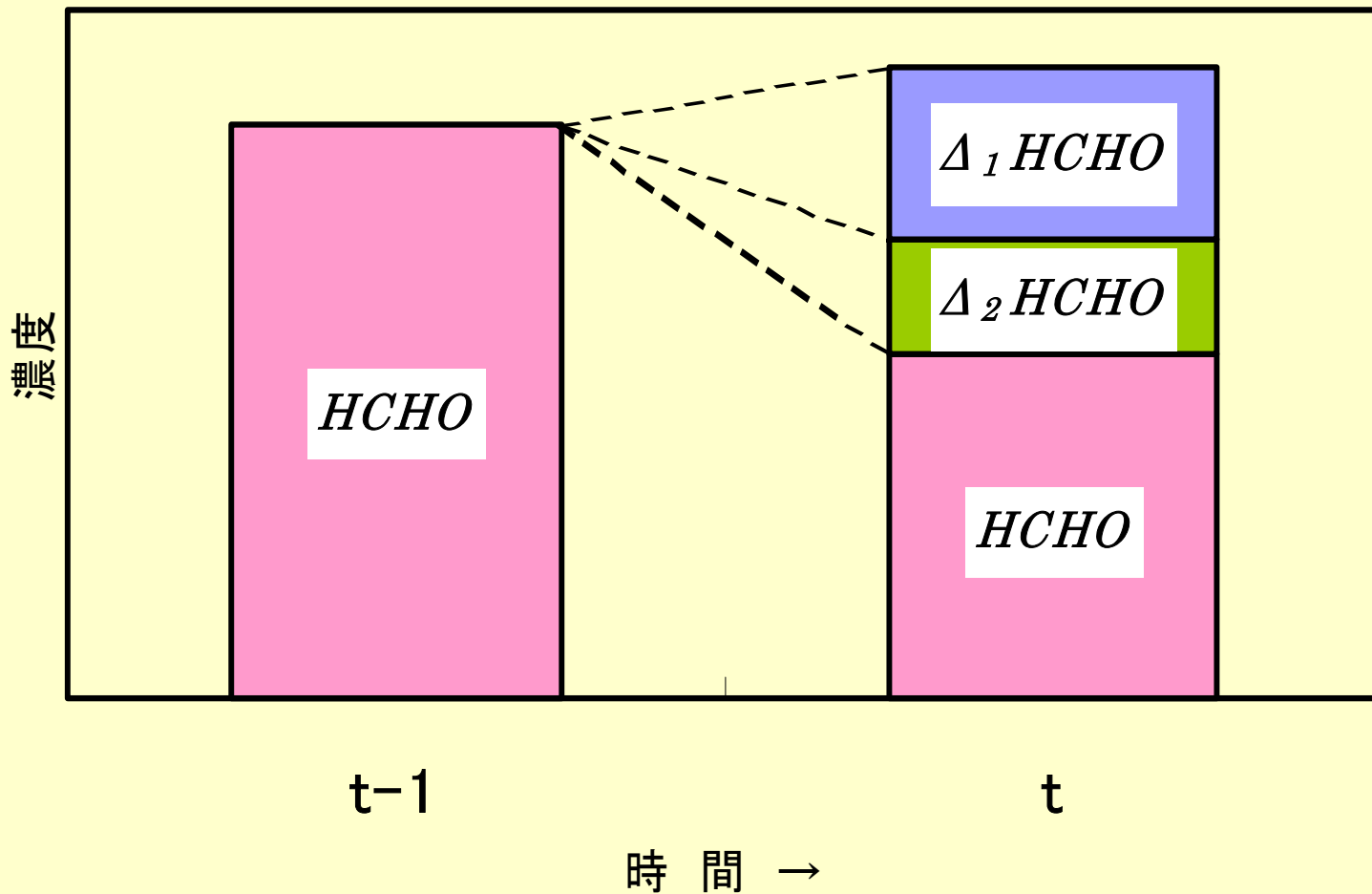
$$[FA]_t = \beta_0 + \beta_1[CO]_{t-1} + \beta_2[O_3]_{t-1} + \beta_3[FA]_{t-1} + \varepsilon_i$$

t: データ採取時刻、 β :係数、

一次排出濃度と二次生成濃度を区別し、蓄積効果を考慮した重回帰式、文献ではtとt-1の時間間隔を5分として解析している。

文献: S. Friedfeld et.al : Atmospheric Environmenment 36(2002) 4767

解析の考え方



解析の考え方

時刻(t-1)からtの間のHCHOの増分を

$$\Delta\text{HCHO}(t) \equiv \text{HCHO}(t) - \text{HCHO}(t-1)$$

$$= \underline{\Delta_1\text{HCHO}(t)} + \underline{\Delta_2\text{HCHO}(t)}$$

$$- \underline{(1/\tau)(\text{HCHO}(t) - m)} \quad \text{とする。}$$

$\Delta_1\text{HCHO}(t)$ は (t-1)→t間に一次排出された増分

$\Delta_2\text{HCHO}(t)$ は (t-1)→t間に二次生成された増分

mはその環境の「平衡」濃度

τ は平衡濃度に戻るまでの緩和時間

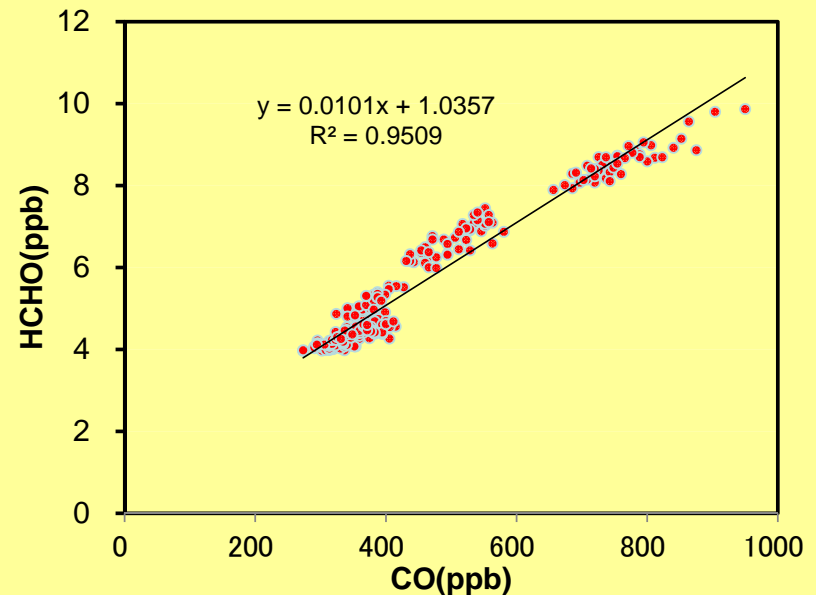
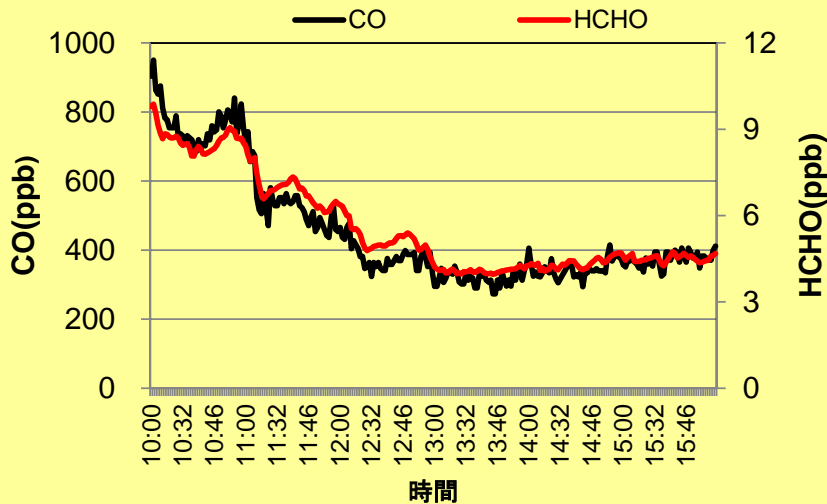
仮定－1

一次排出においてCOとHCHOの排出量の比は一定とする。

$$\Delta_1 \text{HCHO}(t) = a(\text{CO}(t) - \text{CO}(t-1)) = A\Delta \text{CO}(t)$$

(aは定数)

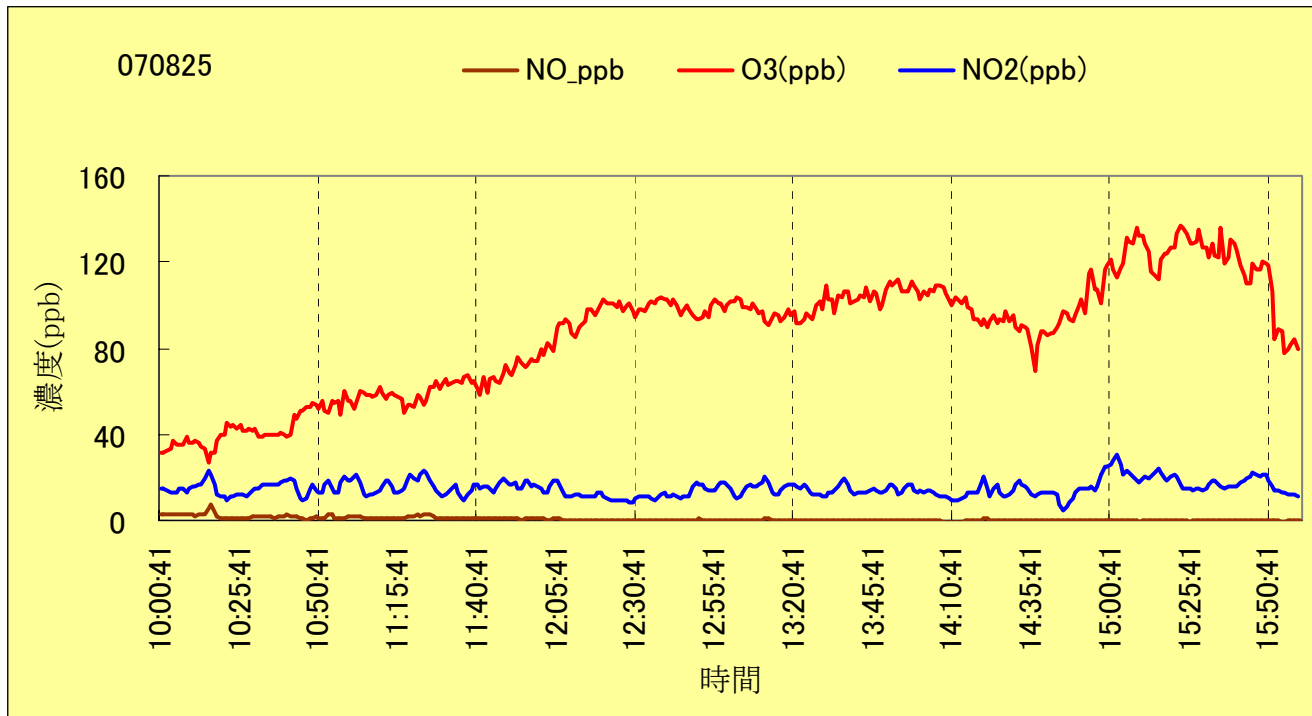
冬期昼間のCO濃度とホルムアルデヒド濃度の変化(071221)



仮定－2

二次的生成において、O₃とHCHOの生成比は一定とする。

$$\Delta_2\text{HCHO}(t)=b(\text{O}_3(t)-\text{O}_3(t-1)) \quad (b\text{は定数})$$



重回帰式

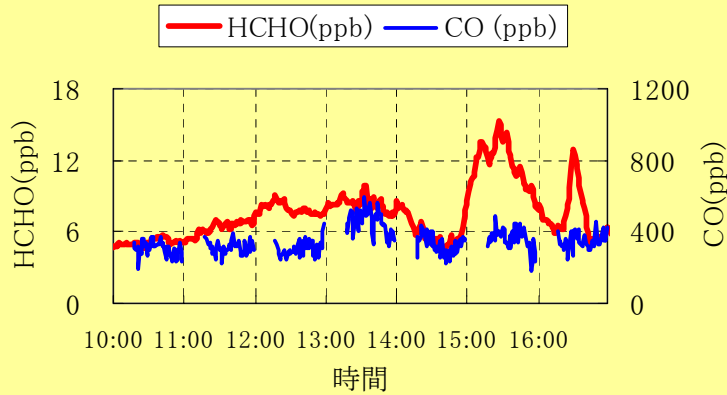
$$\text{HCHO}(t) = a\Delta\text{CO}(t) + b\Delta\text{O}_3(t) + c\text{HCHO}(t-1) + d$$

ある時間のホルムアルデヒド濃度が一次排出の説明変数CO濃度の差分および二次生成の説明変数O₃濃度の差分ならびに短時間前のホルムアルデヒド濃度により決まると考える。

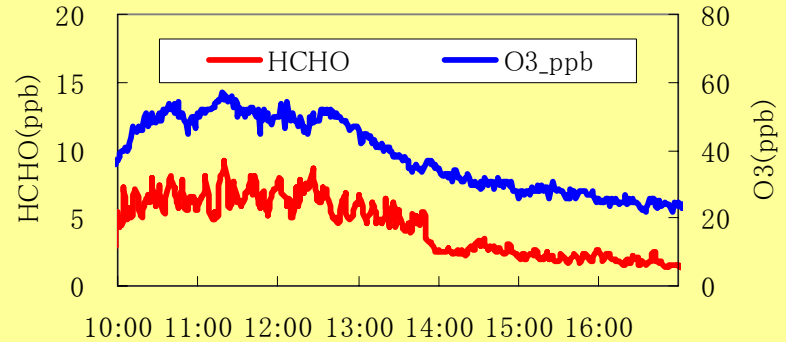
tとt-1の時間差は5分と設定
各濃度(差)は規格化して計算

COとホルムアルデヒド及びO3とホルムアルデヒドの濃度変化

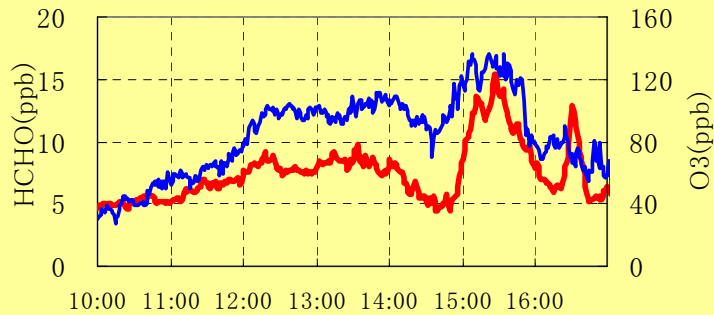
(070825江東区)



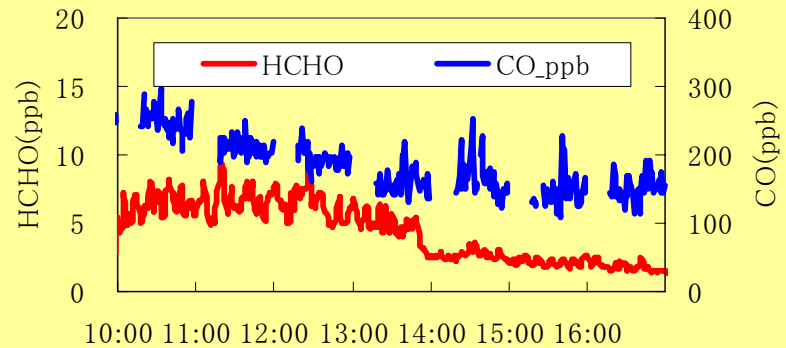
2008/7/22 南大沢



HCHO(ppb) O3 (ppb)



2008/7/22 南大沢



ホルムアルデヒド濃度の解析結果

(一次排出と二次生成の関係)

地点	日時	係数	推定値	標準誤差	重相関係数	b/a
江東区	2007年8月25日	a (一次)	0.06	0.05	0.8280	2.3
	11時～15時	b (二次)	0.14	0.05		
八王子市	2008年7月22日	a (一次)	0.007	0.05	0.8500	11
	11時～15時	b (二次)	0.08	0.05		
江東区	2008年7月22日	a (一次)	0.05	0.02	0.9274	0.37
	9時～17時	b (二次)	0.02	0.02		

b/aが二次生成と一次排出の比率を表す。

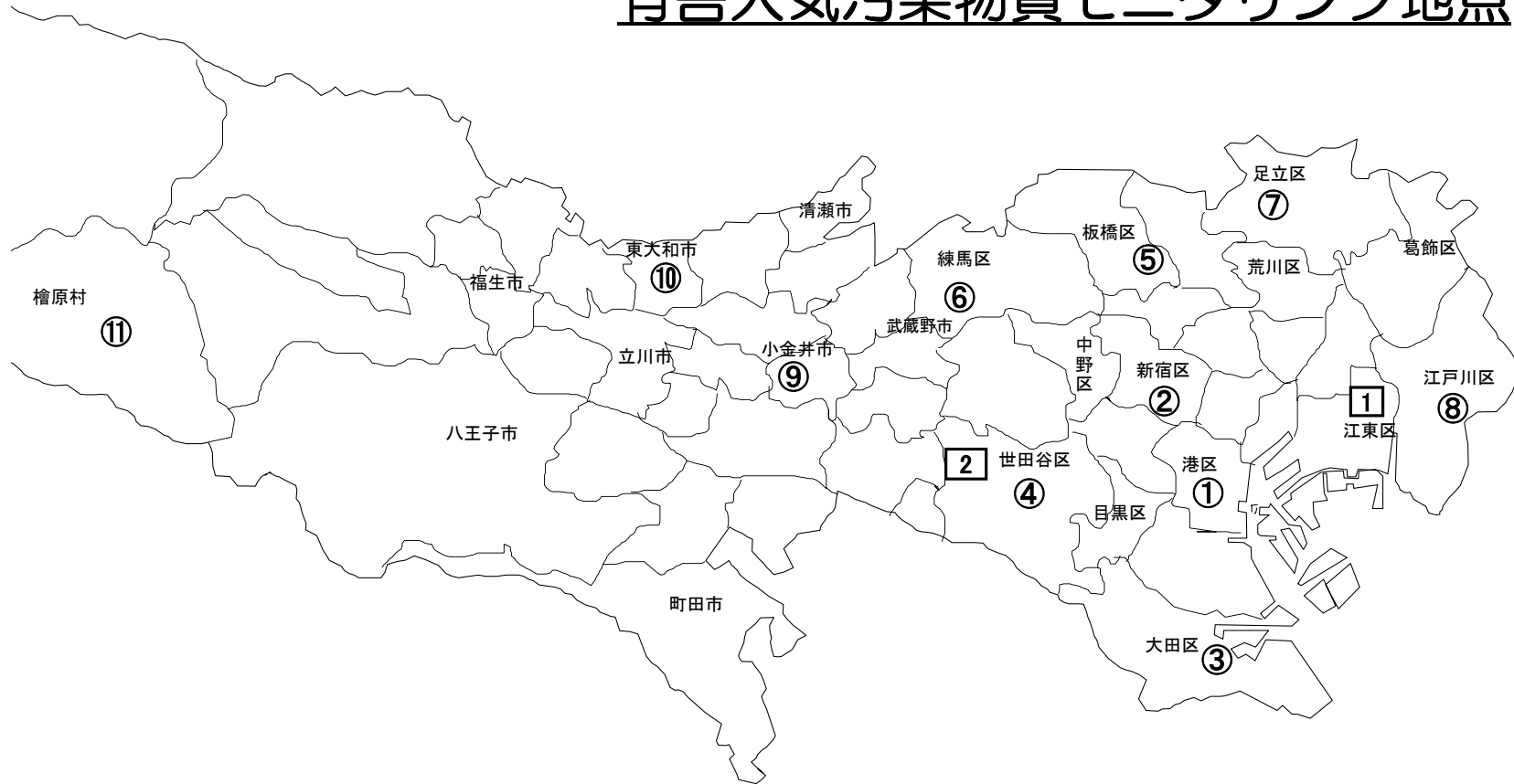
まとめと課題

- ホルムアルデヒドを連続測定した結果、夏期日中濃度はオゾン濃度変化とよい対応が見られた。
- ホルムアルデヒド濃度について、**CO**及び**O3**濃度を説明変数とする重回帰式により解析した。
- 得られた回帰係数から一次排出と二次生成の比率を見積もり、夏期の都市部で2程度、郊外部で10程度、春期の都市部で0.4程度の結果を得た。
- ホルムアルデヒド濃度低減のためには、二次生成原因物質についても検討が必要と思われる。

VOCモニタリング

【キャニスターによる多成分測定】

有害大気汚染物質モニタリング地点



調査地点名（一般局）			調査地点名（自排局）
①港区白金局	⑤板橋区氷川町局	⑨小金井市本町局	①京葉道路亀戸局
②国設東京新宿局	⑥練馬区石神井町局	⑩東大和市奈良橋局	②環八通り八幡山局
③大田区東糀谷局	⑦足立区西新井局	⑪西多摩郡檜原局	
④世田谷区世田谷局	⑧江戸川区春江町局		

有害大気汚染物質モニタリング測定成分

VOCの測定成分(20成分)

ベンゼン
トリクロロエチレン
テトラクロロエチレン
ジクロロメタン
アクリロニトリル
塩化ビニルモノマー
クロロホルム
1,2-ジクロロエタン
1,3-ブタジエン

トルエン
キシレン
(m,p-キシレン)
(o-キシレン)
エチルベンゼン
スチレン
1,1-ジクロロエタン
四塩化炭素

キャニスター採取
GC/MS分析

酸化エチレン

吸着管採取 GC/MS分析

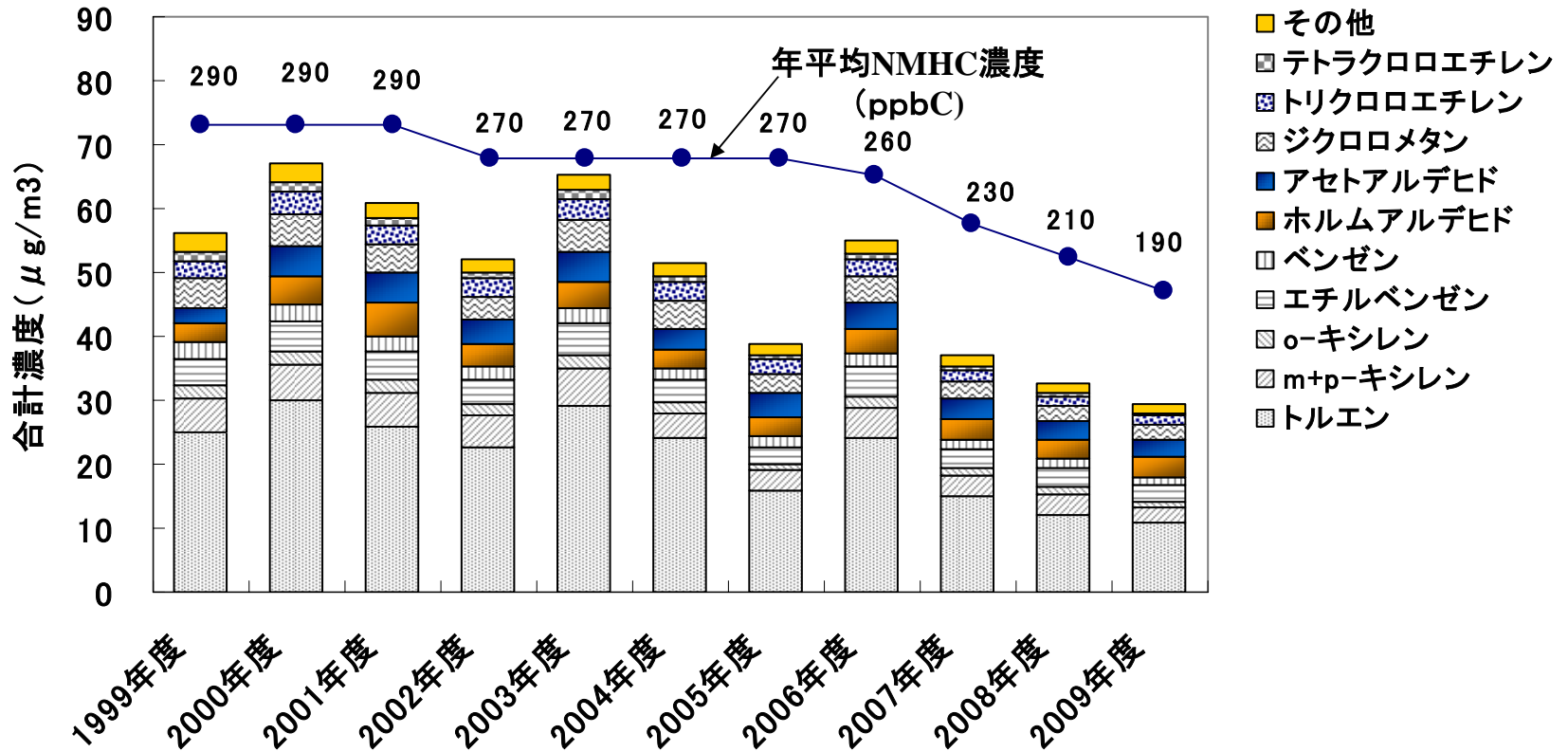
ホルムアルデヒド
アセトアルデヒド

吸着管採取 HPLC分析

平成9年度から順次測定開始

有害大気汚染物質の経年変化

一般局年平均値



測定地点及び測定成分

過去のモニタリング結果から都内を代表する地点を選定



2003年4月～2008年3月
2009年4月～2010年3月
月1回、24時間採取

国設東京局
(新宿区)

固定発生源はなく都市域
の大気を代表する地点

一般環境: 周辺は商業ビルが多い

八幡山局
(世田谷区)

固定発生源はなく道路
の影響を受ける地点

道路沿道: 日交通量約8万台

重複分を除いた87成分

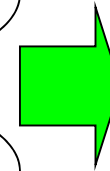
HAPs
(45成分)

PAMS
(51成分)

+

アルデヒド類
(2成分)

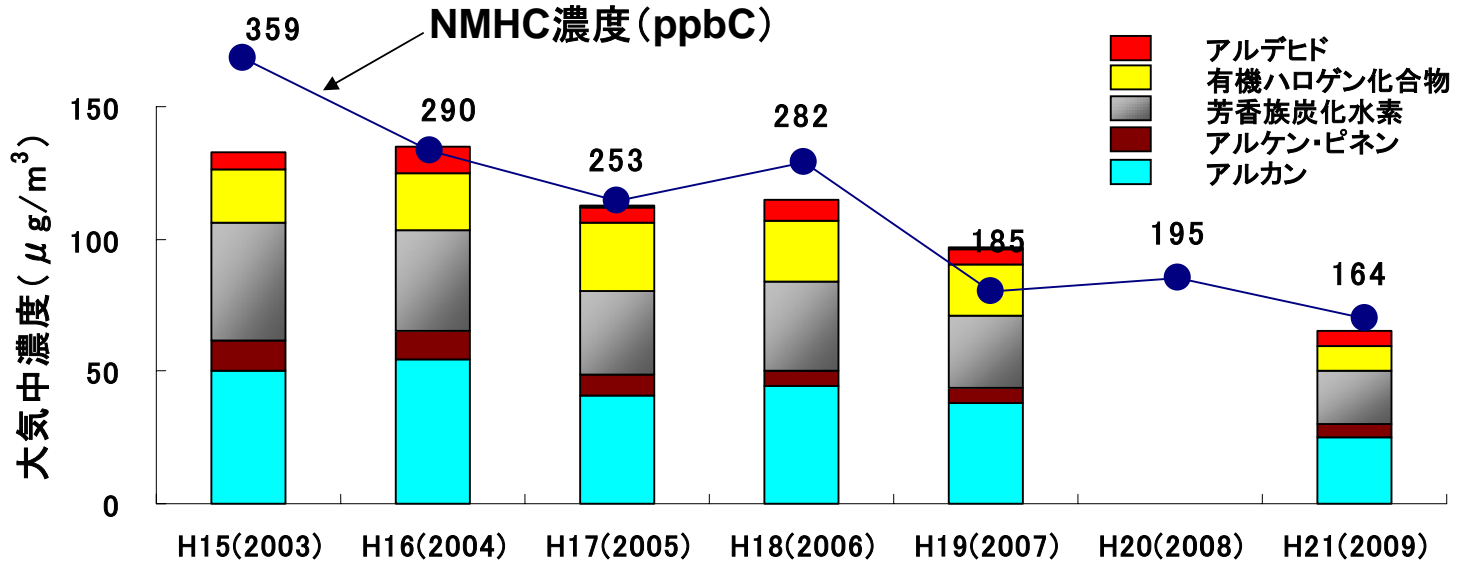
酸化エチレン



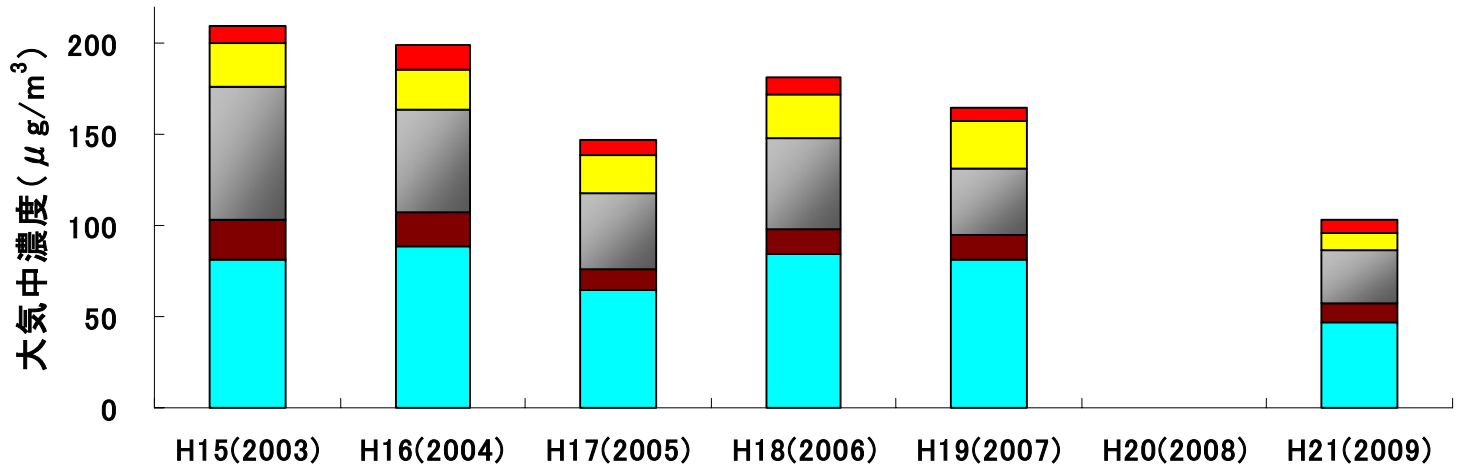
合計90成分

成分群別濃度の経年変化

国設東京
新宿



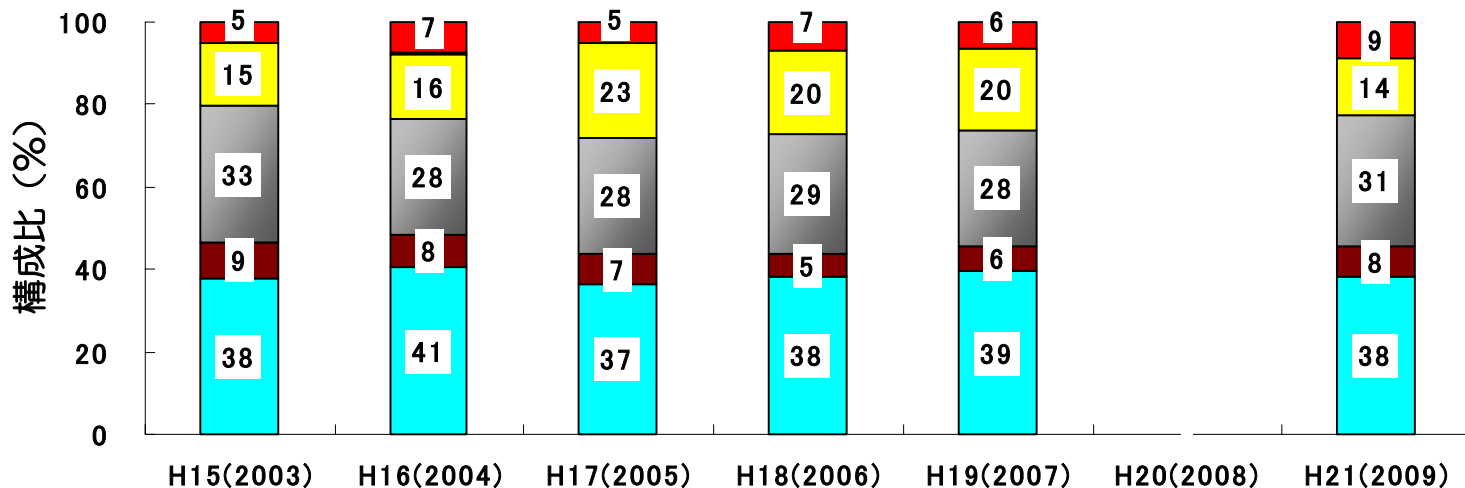
八幡山
(自排)



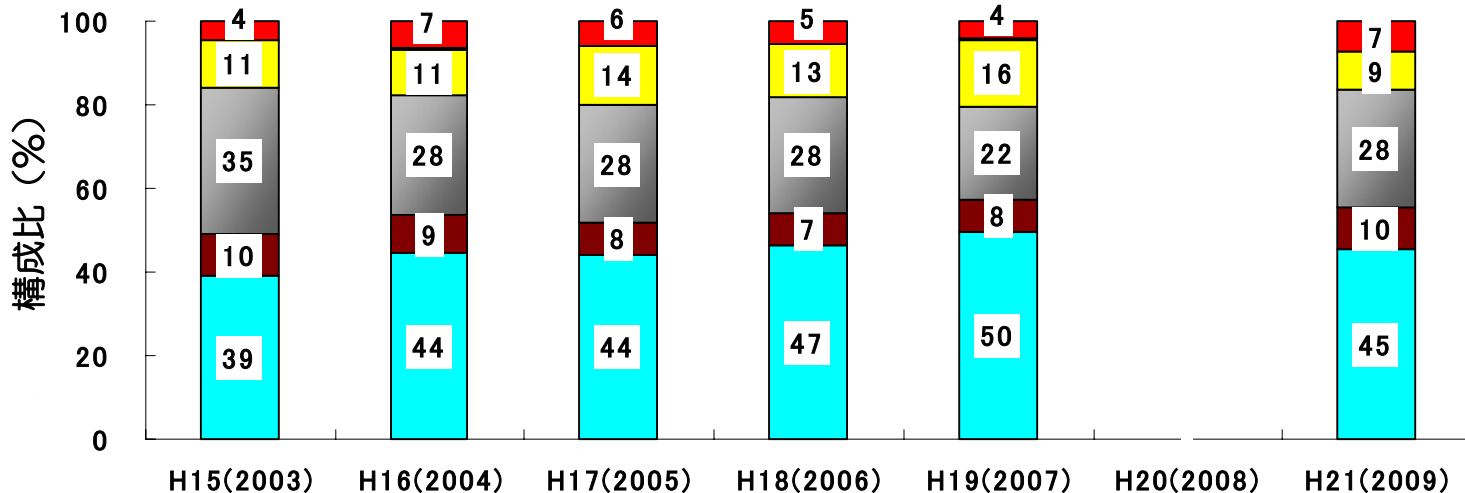
成分群別の組成比の経年変化

- アルデヒド
- 有機ハロゲン化合物
- 芳香族炭化水素
- アルケン・ピネン
- アルカン

国設東京
新宿



八幡山
(自排)



注) 重量濃度ベースで測定対象物質合計値に対する構成比

VOC105 成分モニタリングの測定地点・測定期間

道路沿道(日比谷交差点)

用途地域:商業地域

採取位置:地上3.5m

道路交通量

国道1号(日比谷通り):61,000台/日

国道1号(内堀通り):110,000台/日

一般環境(荒川区南千住)

用途地域:準工業地域

採取位置:地上19m

(3階屋上)

道路沿道(松原橋交差点)

用途地域:住居専用地域

採取位置:地上1.8m

道路交通量

国道1号:59,000台/日

都道環状7号線:58,000台/日

調査期間:2005年4月~2008年3月
(アルコール・エステル類は2005年6月から)
(毎月1回、24時間採取)

東京都

荒川

日比谷

松原橋

成分群別の大気濃度割合の経年変化（VOC105 成分）

VOC
90成分

+

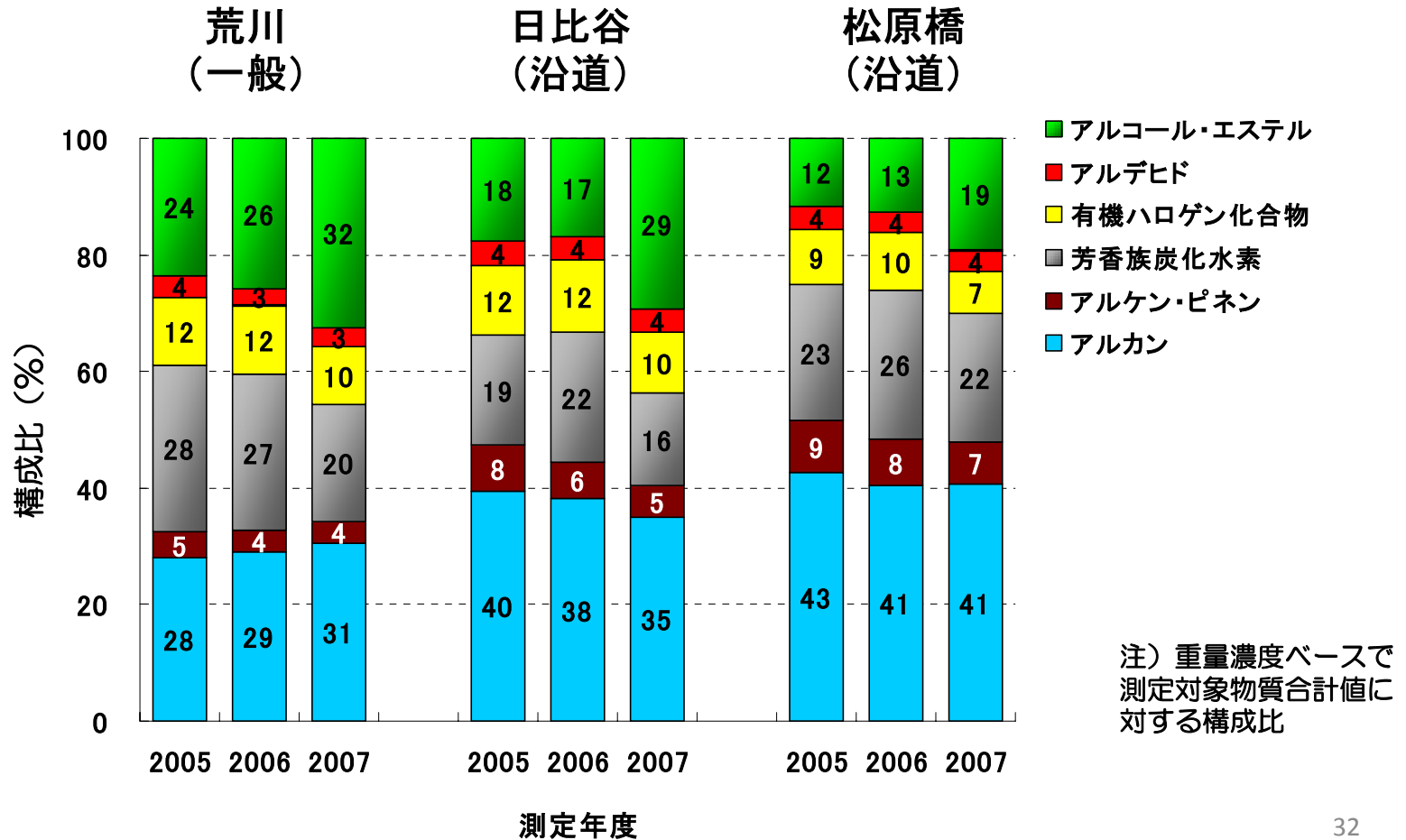
含酸素化合物

イソプロピルアルコール、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等 11成分

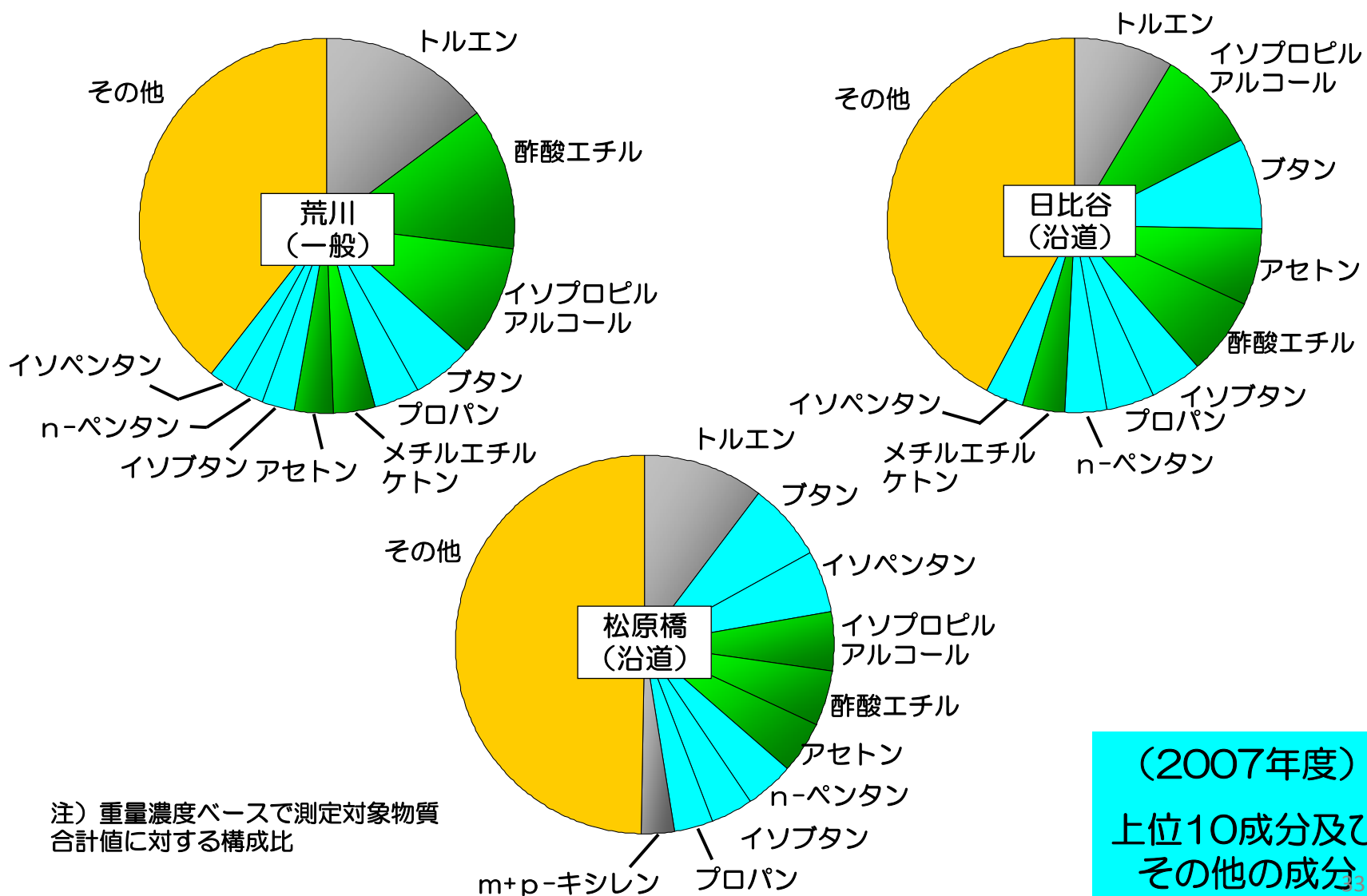
+

低沸点化合物

エタン、エチレン、プロパン、アセチレン



都内大気中の主要VOC成分の濃度への寄与割合



注) 重量濃度ベースで測定対象物質合計値に対する構成比

(2007年度)
上位10成分及び
その他の成分³

VOCモニタリング

【連続測定によるモニタリング】

VOC 連続測定（1時間ごとにサンプリング）

直接サンプリング式VOC モニタリングシステム

装置 VMS-2[TD-2/GCMS-QP2010Plus]：(株)島津製作所

SIM 方式 16 成分 1時間ごとにモニター

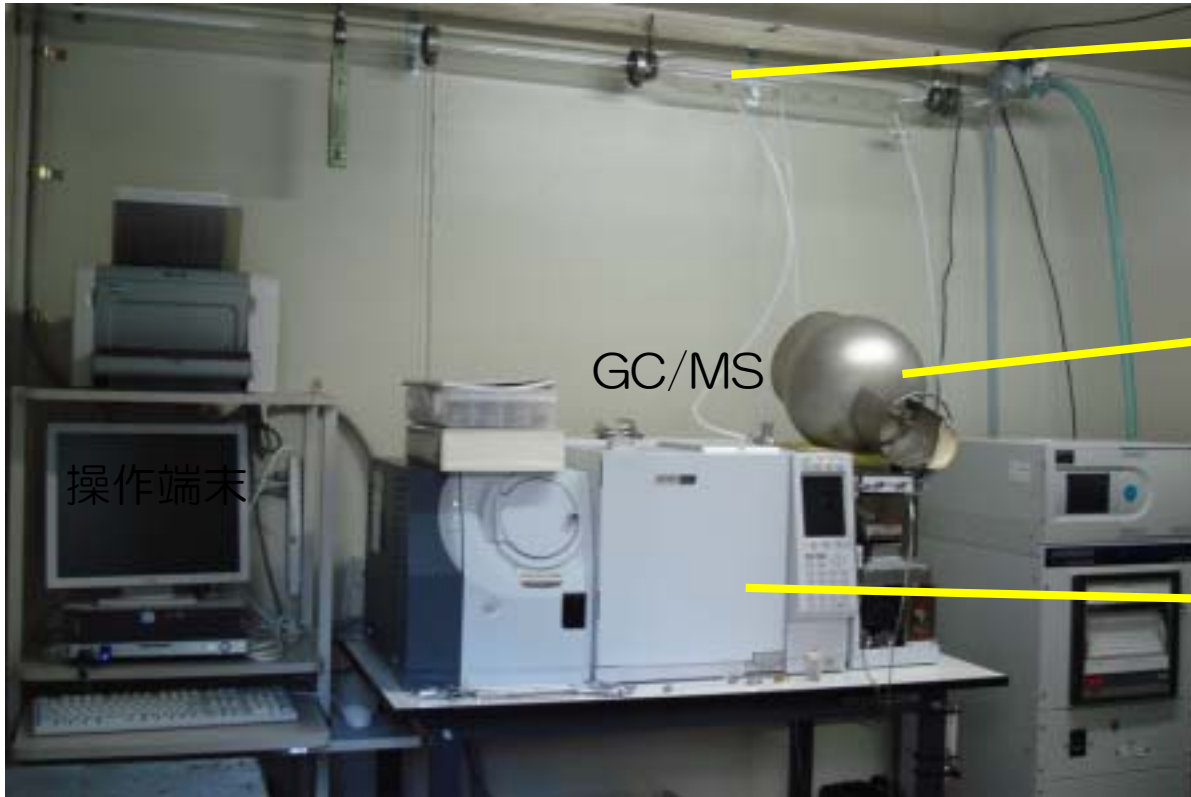
Scan方式 105成分（再解析）

サンプリング 10分間（大気を1分間に60mL採取し合計600mL）

GC/MS測定 27分間

1サイクル 60分（その他の操作：前処理等、待機時間等）

VOC連続測定



大気採取用
分配管

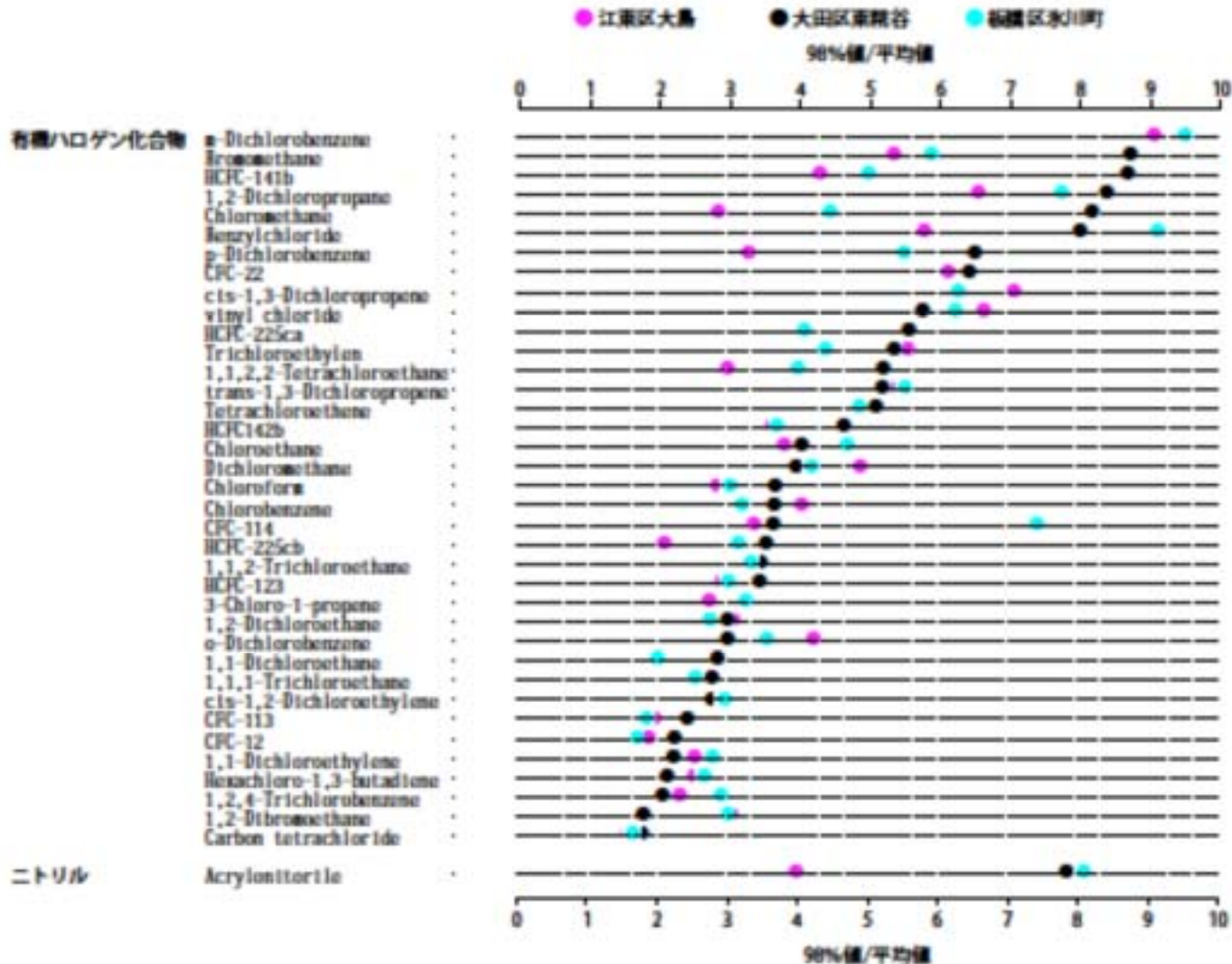
内部標準
トルエン-d8



分離カラム
(0.25mmφ×60m)

VOCs連続測定装置 (VMS-2)

ハロゲン化VOCの年平均値に対する98%値の比



注) 重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で計算