

—研究論文 (ノート)—

生物起源 VOC を添加した東京の都市大気への
光照射によるオゾンとホルムアルデヒドの生成松永 壮^{1*}, 石倉 淳士¹, 島田幸治郎^{1,2},
星 純也¹, 齊藤 伸治¹, 上野 広行¹Ozone and Formaldehyde Formation by UV Irradiation to
Biogenic VOC Added Urban Air in TokyoSou N. Matsunaga^{1*}, Atsushi Ishikura¹, Kojiro Shimada^{1,2},
Junya Hoshi¹, Shinji Saito¹, Hiroyuki Ueno¹

1 Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, 1-7-5 Shinsuna, Koto-Ku, Tokyo 136-0075, Japan

2 Global Innovation Research Organization, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-8-1 Harumicho, Fuchu, Tokyo 183-8538, Japan

*Corresponding author: (E-mail) matsunaga.s.n@gmail.com

The high ozone concentration in urban atmospheres including Tokyo is still one of the important environmental issues. One of the possible causes is ozone formation by unconsidered VOC. In this study, we performed chamber experiments to understand the importance of biogenic VOCs emitted from urban green flora. Isoprene and α -pinene were added to ambient air and irradiated by UV. The ozone and formaldehyde concentrations were measured to compare the ozone formation potential with the control. The ozone formation potential of isoprene was also compared to that of toluene. Considering the typical emission rates of isoprene and α -pinene, 10 and 0.7 ppbv of these VOCs were separately added to the ambient air in the chamber. Both isoprene and α -pinene showed approximately 30% higher ozone concentrations compared to the control after 6 h of UV irradiation. On the other hand, isoprene showed a 33% higher ozone concentration than toluene for a 10 ppbv addition to the ambient air after 6 h of reaction. This means that the ozone formation by biogenic VOC is important as well as that of anthropogenic VOCs, such as toluene, which is a typical anthropogenic VOC. The possibility that biogenic VOCs emitted from green areas and street trees are important for ozone formation has been suggested by this study.

Key words : biogenic VOC, urban green area, street trees, ozone, urban atmosphere

1. はじめに

都市や工業地帯などで生成されるオゾンは、光化学スモッグの主要因である大気汚染物質として知られている。このオゾンによる大気汚染問題は、1950年にロサンゼルスで光化学スモッグが初めて発見されて以来、研究者や行政が依然として取り組んでいる環境問題の一つである (Blacet, 1952; Haagen-Smit, 1952)。近年、北アメリカの大都市 (ロサンゼルス、ニューヨーク、ヒューストンなど) において、長期の観測結果が報告されている (Parrish et al., 2011; Berlin et al., 2013; Pollack et al., 2013)。この長期観測の報告によると、近年のオゾン濃度は減少傾向にあると述べられていたが、上記の都市に匹敵する大規模な都市である東京では、オゾン濃度の長期トレンドは増加傾向にあり、さらに夏季における光化学スモッグ注意報の発令頻度もさほど変わっていない

(石井ら, 2011)。

特に、夏季におけるオゾン生成の主要原因の一つとして、OH反応性の高いVOCがオゾン生成に大きく寄与していると考えられている (Yoshino et al., 2012)。中嶋ら (2009) は、冬季と夏季にOH反応性の野外調査をした結果、夏季はOH反応性がある未知のVOCが3割あると指摘している。VOCの発生源は人為的なもの (AVOC) だけでなく、植物からの放出も知られている (BVOC; Went, 1960)。BVOCにはOH反応性が高いものが多い (Atkinson et al., 1986)。BVOCの放出量は、光強度と葉温に依存する (Guenther et al., 1993)。したがって、冬季におけるBVOCの放出量は微量であるが、夏季におけるBVOCの放出量はAVOCに比べて無視できないほど高く、それによってオゾンが生成していると言われていた (Chameides, 1988)。東京には多くの緑地、街路樹がある。都市大気でのオゾン生成にはVOCが関与していること

が考えられているが、現状では都市緑地から放出されるBVOCは反応性VOCとして考慮されていない。森林と違いNO_x濃度の高い東京の都市大気に反応性の高いBVOCが放出されたときのオゾン生成への影響は大きいのではないかと考えられる。そしてさらに、オゾン生成メカニズムの副生成物として知られているホルムアルデヒドは、Maximum Incremental Reactivity (MIR) が大きく、オゾン生成への寄与が大きいことが考えられる(内田ら, 2011)。MIRとは、VOCの反応性からそのオゾン生成能を推定した値であり、BVOCは他のVOCに比べて高い値である。加えて、ホルムアルデヒドはそれ自体の毒性が高いため(Abdollahi et al., 2014)、このことも環境問題としてとらえる必要がある。ホルムアルデヒドの生成について考えるとき、ほとんどすべてのBVOCがその分解過程でホルムアルデヒドを生成することにも着目すべきである。

BVOCの大気濃度を測定することも行われているが、BVOCは極めて反応性が高いため、都市大気では消失してしまっているため、BVOCによるオゾン生成を正確に評価できない。一方で、イソプレンやモノテルペン類の一部など、代表的なBVOCのMIRは算出されている。そこで、BVOCのMIRやOHラジカルとの反応速度定数の大きさを考えると、BVOCのオゾン生成への寄与が大きいことが十分に考えられる。そのため、実際の都市大気を用いて実験を行い、BVOCのオゾン生成能について評価する必要がある。これまでBVOCの大気化学については、ほとんどの場合森林においての研究であった。したがって、高濃度NO_x条件下の都市大気にBVOCが放出されたときにどのような現象が起こるのかを知る必要がある。これには、都市実大気にBVOCを添加して大気化学反応を起こさせるチャンバー実験が有効であると考えられる。加えて、AVOCが削減されつつある状況の中で、BVOCの相対的重要性が大きくなりつつあるのも事実である。過去には人工空気を使った室内実験や、実大気を用いた反応実験も行われてきたが(酒巻ら, 1984; 内田ら, 2012)、実大気、特に都市実大気にBVOCを添加してオゾンなどの生成を確認した研究はない。そこで本研究では、東京におけるオゾンとホルムアルデヒドの生成に対するBVOCの影響を調べるため、実大気に微量のBVOCを添加してUVを照射する実験を行った。本報告では、UV照射実験により明らかになった以下の2点を報告する。(1) 東京都の大気に微量のBVOCとAVOCを加えることで、オゾンが生成し、BVOCの方がより多くのオゾンを生じた。(2) BVOCからホルムアルデヒドが生成し、それは反応時間とともに増加した。

2. 実 験

2.1 実験空気の作製

実験空気は、実大気にVOCを添加することによって作製した。実大気は、東京都江東区新砂の東京都環境科学研究所内で採取した。実大気へのVOCの添加はFig. 1に示したよ

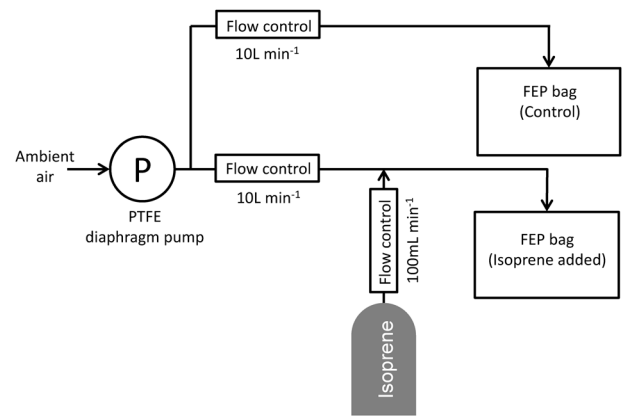


Fig. 1 An overview of flow lines to make air for the experiment.

うな装置を用いて行った。イソプレンの標準ガス濃度は0.963 ppmvであった。実験空気は、容量約80 Lのフッ素樹脂バッグにはほぼ容量いっぱいになるまで入れた。VOCを添加しない空気も同様にバッグに入れ、これをコントロールとしてVOCを添加したものと比較した。添加したVOCは、イソプレン、トルエン、 α -ピネンである。イソプレンについては標準ガスボンベを用い、トルエンと α -ピネンについては標準物質からガスを作成して用いた。イソプレンの添加によってバッグ内のイソプレン濃度を10 ppbvとした。エンクロージャーサンプリングで一般的に用いられる10 Lのバッグに入る、イソプレン放出樹種、例えばミズナラの葉の乾燥重量は約5 gである(松永ら, 未出版データ)。これをもとに、今回のチャンバー実験に用いたバッグの中で放出されるイソプレンの放出速度を計算し、それが大気中だったときに希釈されてどの程度の濃度になるのかを推定することにする。

今回実験に使用したバッグの容量は約80 Lであり、バッグ内にイソプレン放出樹種の枝葉が茂った状態であった場合、内部にある葉の乾燥重量は40 g程度と考えることができる。典型的なイソプレン放出樹種のイソプレン放出速度を23 $\mu\text{gC/g/h}$ とすると(Tani and Kawawata, 2008)、上記の条件下でバッグ内にイソプレンが放出された場合、1分間でその濃度は約4.8 ppmになると推定できる。実際の大気中ではこれが1分間で約500~2000倍に希釈されると仮定すると、バッグ内に導入すべきイソプレンの初期濃度は2~10 ppbv程度と算出される。同時に、これらのイソプレン濃度は、イソプレン放出樹種で構成される森林の(オゾンやOHラジカルが消費されそれらの濃度が低くなっているためにイソプレンの分解が抑制された)大気に観測されるレベルの濃度でもある。

実験は、1. イソプレン10 ppbv-コントロール(イソプレンを10 ppbv添加したバッグと実大気のみをバッグに対して並行して照射実験を行ったということ。以下同じ。)、2. イソプレン10 ppbv-トルエン10 ppbv、3. α -ピネン0.7 ppbv-コントロール、という3条件で行った。この場合のコントロール

とは、対象物質を添加する実大気と同時に吸引した実大気である。これらの初期条件で実験を行った。条件1については5回、条件2では3回、条件3では1回の実験を行った。条件1について、比較的安定した結果が得られたので、条件2および条件3では実験回数を減らした。

2.2 光照射

東京都環境科学研究所のスモッグチャンバー内に、実験用空気を封入したFEP(四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン)製のフッ素樹脂バッグをつるし、これを反応用チャンバーとした。バッグは同時に4つ吊り下げ、互いに光を遮らないように配置した。これは、松永ら(2014)での再現性実験の良好な結果からも推認できる。紫外線の照射は、スモッグチャンバーに備え付けのランプ81本により行った。ランプの構成は、ブラックライト(波長ピーク352 nm、出力6 W消費電力40 W)およびコピーランプ(波長ピーク370 nm、出力8 W消費電力40 W)で構成比は4:2であった。これらのランプによる紫外線照射でのバッグ内のNO₂光解離定数 J_{NO_2} は、0.35 min⁻¹である(内田ら, 2012)。また、紫外線照射中のスモッグチャンバー内の気温は35~36°Cに制御した。

2.3 試料空気の採取、測定

光照射によって反応させた試料空気については、Fig. 1に示したように採取し、オゾン、NO_x、ホルムアルデヒドおよび添加したVOC濃度をキャニスターにより採取して測定した。試料の採取時間は、照射開始前(0時間)、2、4および6時間である。バッグ容量と測定に必要な空気の量の関係から、一つのバッグからは2回しか試料採取ができないため、二つのバッグを用いて、それぞれのバッグから2回ずつ試料空気を採取した。二つのバッグ内での反応の再現性は、松永ら(2014)により良好であることが確認されている(二つのバッグ間での試料空気中の成分濃度の変動係数は、オゾン濃度が4.3~7.2%、NO_x濃度が0.85~5.8%)。つまり、反応時間0時間と2時間の試料空気を第一のバッグから、4および6時間の試料空気を第二のバッグから採取して測定することで6時間分の反応の結果を得るという手法をとった。試料大気中の成分濃度測定は、オゾン、NO_x、添加したVOCおよびホルムアルデヒド濃度についてそれぞれ、ダイレック社製MODEL 1150、東亜DKK社製GLN-254(S)、Agilent社製7890GC-5975MSDおよびAero Laser社製AL 4021により行った。AL4021では、大気中のホルムアルデヒドを溶液に溶解し、アンモニアおよびアセチルアセトンと反応させることによって、ジメチル-β-β'-ジアセチルピリジンを生成し、これを蛍光検出することによってホルムアルデヒド濃度を連続測定可能としている。

3. 結果と考察

3.1 イソプレン

3.1.1 オゾン

イソプレンは、炭素数5の不飽和炭化水素で、主に落葉広葉樹から放出されるVOCである。反応性が高いためにその大気寿命は短く、1~2時間である(Atkinson, 1986)。実験に用いた実大気の総非メタン炭化水素濃度は130~190 ppbvC、NO_x濃度は、9.1~34.3 ppbvであった。10 ppbvのイソプレンを添加することによって、6時間後のオゾン濃度は、コントロールに比べて平均で34%高くなった(Fig. 2)。このことから、街路樹などから放出される程度のイソプレンの量であっても、都市実大気中に放出されたときには、無視できない量のオゾンを生じ、オゾン濃度を増加させる可能性があることが考えられた。

3.1.2 ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドについても同様の比較を行った(Fig. 3)。反応開始6時間後におけるホルムアルデヒド濃度は、イソプレンを添加した場合の方が平均で8.2%高くなった。つまり、オゾンだけでなくホルムアルデヒドについても、街路樹などの都市緑地から放出される程度の量のイソプレンに

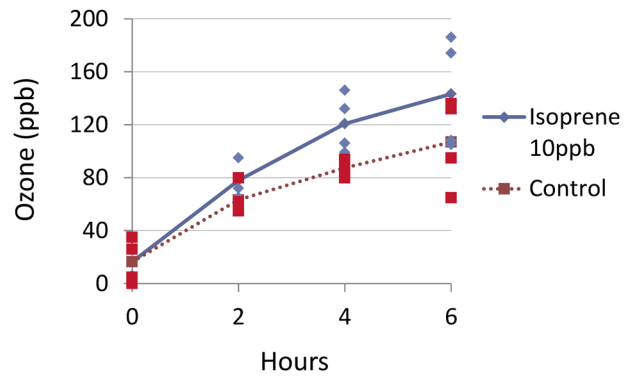


Fig. 2 Temporal variation of ozone concentration of isoprene added air and control under UV irradiation. Symbols without lines indicate different runs. Solid line and dashed line indicate averages.

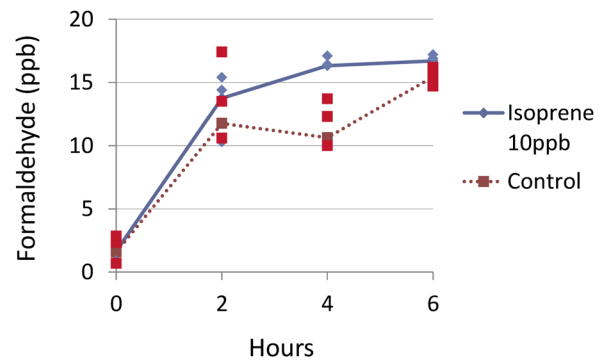


Fig. 3 Temporal variation of formaldehyde concentration of isoprene added air and control under UV irradiation. Each symbol indicates different runs. Solid line and dashed line indicate averages.

よって、無視できない増加を示すことがわかった。このことは、有害でありオゾン生成にも関与しているホルムアルデヒドが、都市大気へのイソプレン放出によって生成することを示している。

3.2 イソプレンとトルエン

3.2.1 オゾン

イソプレンはオゾンと反応するが、トルエンはほとんど反応しない。したがって、初期の実大気条件によって、両者が引き起こす大気化学反応が異なっている可能性があるため、実大気にイソプレンを添加した場合とトルエンを添加した場合の実験を行った。また、この実験により、AVOCに対するBVOCのオゾン生成への重要性を比較、確認しようと考えた。イソプレンとAVOCであるトルエンの実大気中のオゾン生成能を比較した実験の結果をFig. 4に示した。実大気中にもトルエンが数ppbv含まれているため、また、真空ビンによって作製したトルエン標準ガスの濃度があまり安定しなかったため、比較は、トルエンの初期濃度が10~12 ppbv程度になったものを3回分選り出して行った。その結果、6時間後のオゾン濃度は、イソプレンを添加した場合の方がトルエンの場合よりも平均で33%高かった。このことは、イソプレンの実大気中のオゾン生成能がトルエンよりも高いことを示している。つまり、イソプレンのような生物起源のVOCは、実大気中のオゾン生成に対して人為起源のVOCと同等あるいはそれ以上に重要である可能性がある。Wang et al. (2013) は、夏季と冬季における都市大気中のオゾン生成能について、イソプレンとトルエンを比較し議論している。この報告でも、イソプレンによるオゾン生成はイソプレン放出の多い夏季においてはトルエンに匹敵するとしている。

3.2.2 ホルムアルデヒド

この実験でのホルムアルデヒド濃度測定は、機器の不調によりイソプレンとトルエンによるホルムアルデヒド生成能を比較することはできなかった。しかしながら、実験開始からイソプレン、トルエンともにホルムアルデヒド濃度の増加がみられた。

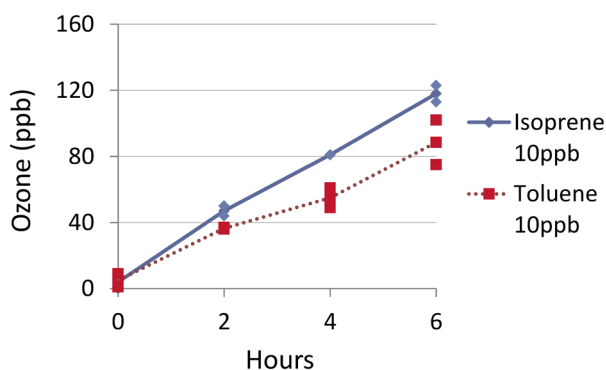


Fig. 4 Temporal variation of ozone concentration of isoprene and toluene added air under UV irradiation. Each symbol indicates different runs. Solid line and dashed line indicate averages.

3.3 α -ピネン

3.3.1 オゾン

α -ピネンは、炭素数10の不飽和炭化水素で、多くの異性体を持つモノテルペン類の一つである。モノテルペン類はイソプレン骨格を持つ構造をしているのが特徴であり、多くの場合イソプレンに比べて大気寿命は短く、1時間以下のものが多い (Atkinson et al., 1986)。針葉樹や常緑広葉樹から放出されることが多い。Fig. 5に α -ピネン0.7 ppbvを添加したバッグとコントロールでのオゾン生成を比較した。このときの総非メタン炭化水素濃度は80 ppbvC、 NO_x は28.2 ppbvであった。 α -ピネンの添加濃度を0.7 ppbvと低く設定したのは、 α -ピネンを含むモノテルペン類の放出量はイソプレンのそれに比べてほぼ1桁少ないのが一般的であるためである (Street et al., 1997)。反応開始6時間後のオゾン濃度は α -ピネンを添加したバッグの方が29%高くなっていた。実験に用いた実大気が異なるため、初期条件が異なっていたとはいえ、 α -ピネンは、イソプレンの10分の1以下という少ない添加量でも、ほぼ同等量のオゾンを生じさせることもあるということがいえる。

東京の都市緑地や街路樹に用いられている樹種には常緑広葉樹が多く、 α -ピネンを含むモノテルペン類を放出しているものも少なくない。これらの樹木が放出するモノテルペン類によって都市大気中でオゾンが生成している可能性が考えられる。

3.3.2 ホルムアルデヒド

この実験でも、ホルムアルデヒド濃度の測定については、機器の不調により、 α -ピネンを添加した場合とコントロールのホルムアルデヒドの濃度比較はできないものと判断した。しかしながら、この場合も α -ピネンを添加した場合とコントロールの両方について、反応時間が進むにつれてホルムアルデヒド濃度の増加がみられた。

3.4 VOCの分解

3.4.1 VOC濃度の経時変化

Fig. 6にイソプレン、トルエンおよび α -ピネンを実大気に添加したときのそれぞれの濃度変化を示した。イソプレンと

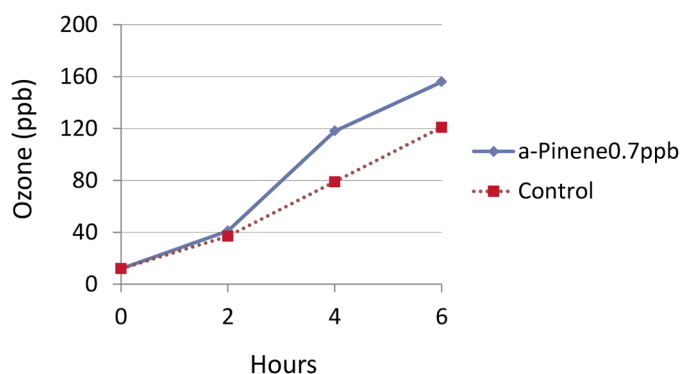


Fig. 5 Temporal variation of ozone concentration of α -pinene added air under UV irradiation.

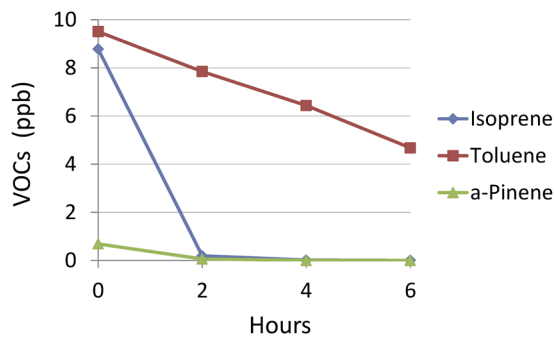


Fig. 6 Degradation of VOC concentrations by the UV irradiation.

トルエンについては、平均値を用いている。 α -ピネンでは、初期濃度が小さいのに加えて反応性も高いため、実験開始後4時間以降は検出下限以下の濃度となってしまっている。イソプレンも α -ピネンと同様に反応性が高いため、光照射開始後すぐに急激な濃度減少を見せ、照射開始2時間後には1/100程度の濃度になっている。一方、トルエンはイソプレンや α -ピネンほどの反応性がないため、緩やかに濃度減少した。

4. 結 言

代表的な生物起源VOCであるイソプレンと α -ピネン、代表的な人為起源VOCであるトルエンを実大気に添加して紫外線を照射し、オゾンとホルムアルデヒドの生成を確認した。イソプレンと α -ピネンでは添加によって30%程度のオゾン濃度増加がみられた。イソプレンは同量のトルエンを添加した場合に比べてより多くのオゾン濃度増加を示した。 α -ピネンについては0.7 ppbvという微量の添加でもイソプレンと同様のオゾン濃度増加がみられた。こうしたことから、都市大気中では生物起源VOCによってオゾンが生成することが示された。そしてそれは、街路樹や都市緑地の樹木から放出されるイソプレンやモノテルペンの放出量でも起こりうることが考えられた。

この結果を活用するためには、1. 東京において都市緑地から放出されるBVOCの総量と分布、すなわち東京の都市緑地のBVOCインベントリの構築、2. 1. を入力データとした大気化学モデルによる、オゾン生成量の推定、これら二つの研究を本研究に加える必要がある。その結果、東京の都市緑地から放出されるBVOCが、減少しないオゾン濃度に対してどれくらい影響しているのか、また、その影響はAVOCに比べてどれほどのものであるのかを推定することができるようになる。本研究を端緒として、上述のような一連の研究に繋げていくことが、東京の都市緑地から大気へ放出されるBVOCの影響への理解に有用であると考えられる。

引用文献

Abdollahi, M., Hosseini, A.: Encyclopedia of Toxicology, 3rd ed., pp. 653–656, Elsevier Inc., Oxford (2014).

- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Pitts Jr., J. N.: Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 ± 1 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 287–299 (1986).
- Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **86**, 69–201 (1986).
- Blacet, F. E.: Photochemistry in the lower atmosphere, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1339–1342 (1952).
- Berlin, S. R., Langford, A. O., Estes, M., Dong, M., Parrish, D. D.: Magnitude, decadal changes, and impact of regional background ozone transported into the greater Houston, Texas, Area, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 13985–13992 (2013).
- Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S.: The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, **241**, 1473–1475 (1988).
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. A., Monson, R. K., Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609–12617 (1993).
- Haagen-Smit, A. J.: Chemistry and physiology of Los Angeles Smog, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342–1346 (1952).
- 石井康一郎, 上野広行: 東京都周辺における1995年から2008年の夏期高濃度オキシダントの出現状況の変化, *東京都環境科学研究所年報*, 145–151 (2011).
- 松永 壮, 石倉淳士, 齊藤伸治, 上野広行: 高濃度光化学オキシダント対策の効果的な推進に関する研究—チャンパー実験による生物起源VOCのオゾン生成能評価—, *東京都環境科学研究所年報*, 31–35 (2014).
- 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 Greenberg, 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—, *大気環境学会誌*, **44**, 33–41 (2009).
- Parrish, D. D., Singh, H. B., Molina, L., Madronich, S.: Air quality progress in North America megacities: A review, *Atmos. Environ.*, **45**, 7015–7025 (2011).
- Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Trainer, M., Neuman, J. A., Roberts, J. M., Parrish, D. D.: Trends in ozone, its precursors, and related secondary oxidation products in Los Angeles, California: A synthesis of measurements from 1960 to 2010, *J. Geophys. Res., Atmos.*, **118**, 5893–5911 (2013).

- 酒巻史郎, 高木博夫, 秋元 肇: 真空排気型スモッグチャンパーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究, *国立公害研究所研究報告*, **59**, 31-48 (1984).
- Street, R. A., Owen, S., Duckham, S. C., Boissard, C., Hewitt, C. N.: Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from *Quercus ilex* and *Pinus pinea*, *Atmos. Environ.*, **31**, Suppl. 1, 89-100 (1997).
- Tani, A., Kawawata, Y.: Isoprene emission from the major native *Quercus* spp. in Japan, *Atmos. Environ.*, **42**, 4540-4550 (2008).
- 内田悠太, 上野広行, 石井康一郎, 鈴木智絵: 首都圏における大気中VOC成分のオゾン生成への寄与, *東京都環境科学研究所年報*, 23-32 (2011).
- 内田悠太, 上野広行, 石井康一郎, 齋藤伸治, 横田久司, 秋山 薫: スモッグチャンパーを使用した都市実大気に対する紫外線照射実験について, *東京都環境科学研究所年報*, 160-162 (2012).
- 上野広行, 内田悠太, 秋山 薫, 齋藤伸治, 鈴木智絵: 光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する研究(1)—東京都における大気中の揮発性有機化合物の濃度変動と発生源寄与—, *東京都環境科学研究所年報*, 3-9 (2013).
- 東京都環境局: 平成24年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告書, 144, 159, 173 (2014).
- Wang, J.-L., Chew, C., Chang, C.-Y., Liao, W.-C., Lung, S.-C. C., Chen, W.-N., Lee, P.-J., Lin, P.-H., Chang, C.-C.: Biogenic isoprene in subtropical urban settings and implications for air quality, *Atmos. Environ.*, **79**, 369-379 (2013).
- Went, F. W.: Blue hazes in the atmosphere, *Nature*, **187**, 641-643 (1960).
- Yoshino, A., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Matsunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., Ueno, H., Sasaki, H., Hoshi, J., Yokota, H., Ishii, K., Kajii, Y.: Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmos. Environ.*, **49**, 51-59 (2012).

(受稿日 2015. 4. 8) (掲載決定日 2015. 6. 23)

生物起源VOCを添加した東京の都市大気への 光照射によるオゾンとホルムアルデヒドの生成

松永 壮^{1*}, 石倉 淳士¹, 島田幸治郎^{1,2},
星 純也¹, 齋藤 伸治¹, 上野 広行¹

1 公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所 136-0075 東京都江東区新砂1-7-5

2 東京農工大学グローバルイノベーション研究機構 183-8538 東京都府中市晴見町3-8-1

都市におけるオゾン高濃度は現在も解決できていない環境問題の一つである。その原因の一つとして考えられるのが、未考慮のVOCによるオゾン生成である。そこで本研究では、都市緑地や街路樹から放出される生物起源VOCによるオゾン生成の重要性を確認することを目的にチャンパー実験を行った。この実験では、実大気をフッ素樹脂製のバッグに充填し、そこへ代表的な生物起源VOCである、イソプレンと α -ピネン、人為起源VOCであるトルエンを添加し、UVを照射しオゾン濃度と、これもオゾン生成能が大きく毒性の高いホルムアルデヒド濃度を測定した。UV照射を行い6時間後のオゾン濃度を何も添加しない実大気であるコントロールと比較したところ、イソプレン、 α -ピネンのいずれの場合でもオゾン濃度はコントロールに比べて約30%高くなった。また、イソプレンとトルエンを同量添加して行った並行実験では、反応開始6時間後にはイソプレンの方が平均で33%高いオゾン濃度を示した。こうした結果からイソプレンが都市大気中で大きなオゾン生成能を持つことが確認できた。本研究によって、生物起源VOCによるオゾン生成が人為起源VOCによるオゾン生成に対して重要である可能性が示された。