

## 都市大気中の半揮発性ジカルボニルと ヒドロキシカルボニル化合物の日変動

奥 沢 和 浩<sup>\*,\*\*</sup> · 持 田 陸 宏<sup>\*,\*\*\*</sup> · James BENDLE<sup>\*,\*\*\*\*</sup>  
Haobo WANG<sup>\*,\*\*\*\*\*</sup> · 河 村 公 隆<sup>\*</sup>

(2007年5月16日受付, 2007年10月1日受理)

### Diurnal variation of semi-volatile dicarbonyls and hydroxycarbonyls in the urban atmosphere

Kazuhiro OKUZAWA<sup>\*,\*\*</sup>, Michihiro MOCHIDA<sup>\*,\*\*\*</sup>, James BENDLE<sup>\*,\*\*\*\*</sup>,  
Haobo WANG<sup>\*,\*\*\*\*\*</sup> and Kimitaka KAWAMURA<sup>\*</sup>

- \* Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University,  
N19 W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan
- \*\* Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University,  
N10 W5, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan
- \*\*\* Present address: Now at Institute for Advanced Research, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan
- \*\*\*\* Present address: Now at Organic Geochemistry,  
University School of Chemistry, University of Bristol
- \*\*\*\*\* Present address: Now at Data Management & Analysis Division,  
Ministry of Education, New Zealand

Diurnal variation of semi-volatile carbonyl compounds (glycolaldehyde, hydroxyacetone, glyoxal and methylglyoxal) were studied during July and August 2004 in urban Tokyo using an annular denuder sampling system and gas chromatography (GC). The carbonyls were collected on a denuder tube, whose surface was coated with O-Benzylhydroxylamine (BHA) and XAD-7 as collection reagent. The compounds were measured using a capillary GC after two-step derivatization processes with BHA and N, O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA). Gaseous concentration of semi-volatile carbonyl compounds showed a rapid increase in the morning and reached a maximum around noontime. Then, the concentrations significantly decreased in the evening and reached a minimum at midnight. The averaged concentrations were 1548 ng m<sup>-3</sup> for glycolaldehyde, 797 ng m<sup>-3</sup> for methylglyoxal, 406 ng m<sup>-3</sup> for glyoxal, and 362 ng m<sup>-3</sup> for hydroxyacetone. We found that these carbonyl concentrations were 2-21 times higher than those reported in the forest area in Japan. Good correlations were found among concentrations of the carbonyl compounds. Total concentrations of the compounds also showed a good correlation with oxidant (mostly ozone) and solar radiation, suggesting that secondary photochemical productions of carbonyl compounds are important.

**Key words:** semi-volatile carbonyl, annular denuder, urban atmosphere, photochemical reaction

---

\* 北海道大学低温科学研究所  
〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目  
\*\* 北海道大学環境科学院  
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西5丁目  
\*\*\* 現在, 名古屋大学高等研究院  
〒464-8601 名古屋市千種区不老町

\*\*\*\* 現在, Organic Geochemistry, University  
School of Chemistry, University of Bristol  
\*\*\*\*\* 現在, Data Management & Analysis Division,  
Ministry of Education, New Zealand

## 1. はじめに

対流圏大気中には、カルボニル化合物やカルボン酸のような半揮発性有機化合物 (SVOCs) が存在する。それらは、人為起源もしくは生物起源の発生源から直接的に放出されるか、あるいは、揮発性有機化合物 (VOCs) の光化学酸化反応により生成する (Carrier *et al.*, 1986; Grosjean *et al.*, 2002; Christensen *et al.*, 2000)。特に、大気中に存在するカルボニル化合物 (ヒドロキシカルボニルやジカルボニル) は、主に芳香族炭化水素やヒドロキシカルボニル類の酸化によって生成する (Smith *et al.*, 1998; 1999; Magneron *et al.*, 2005)。一方、植物から放出されるイソプレンも大気中で酸化反応によって、ジカルボニルを生成することが知られている (Spaulding *et al.*, 2003)。近年、気相中で生成したカルボニル類の一部は、粒子相にも存在することが明らかとなっている。例えば Matsunaga *et al.* (2003) は、森林内においてイソプレン由来の酸化生成物であるジカルボニルやヒドロキシカルボニル類が、高い濃度で粒子として存在し、それらは、ピノン酸など  $\alpha$ -ピノンの酸化生成物に匹敵する濃度であることを指摘した。また、これらカルボニル類は、無機酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の存在する粒子表面における不均一反応によって粒子中に取り込まれることが指摘されている (Jang *et al.*, 2002; Liggiio *et al.*, 2005)。そのため、気相、粒子相の双方に存在する SVOCs の大気中での挙動や分布を正確に記述する必要性がでてきた。しかし、これまでの研究では、都市域でのジカルボニル化合物の報告例は限られており (Ortiz *et al.*, 2006)、濃度分布や日変化についてはほとんどわかっていない。

本研究では、有機エアロゾルの前駆体として考えられている、半揮発性カルボニル化合物類を対象として、都市大気中におけるそれらの分布、経時変化などの特徴を明らかにすることを目的とした。対象とするカルボニル化合物は、芳香族炭化水素やイソプレンなどの酸化生成物である、グリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、グリオギザール、メチルグリオギザールである。本研究では、2004年夏に東京で3時間ごとに採取したカルボニル類の気相成分試料 (48試料) の日変化を報告し、その特徴を明らかにする。そして、これまでに報告のある森林大気観測の結果と比較する。また、カルボニル化合物の起源について、非メタン炭化水素類 (NMHCs) やオゾン、一酸化炭

素、日射量などのデータを用いて議論をする。

## 2. 大気試料のサンプリングと測定方法

### 2.1 試料の採取地点

大気中のジカルボニル、ヒドロキシカルボニル (カルボニル類) の捕集は、東京都目黒区にある東京大学先端科学技術センター56号館屋上 (海拔57 m, 35.4°N, 139.4°E) にて、アニユラーデニューダサンプリングシステム (URG-2000-30x242-3CSS; URG Corp.) を用いて行った。観測期間は、2004年7月26日から8月3日の間に、深夜2時から3時間ごとに行った。7月29~31日は、東京に台風が接近したため観測を中止した。東京は人口が日本最大の都市である上、いくつかの工業地帯や周辺に多くの都市が隣接しており、産業活動を含む人為活動由来の汚染物質の大気への放出が強く影響していると考えられる。観測場所の詳細については、Kondo *et al.* (2006) に報告されている。

### 2.2 試料の採取方法

デニューダ捕集法に用いる試薬 (O-Benzylhydroxylamine; BHA) は、予め、精製により、不純物を取り除いた後に使用した。捕集試薬は、5% BHA/メタノール溶液に XAD-7 (吸着剤) を3% (重量) 懸濁させた溶液を用いた。この捕集試薬をデニューダ管内部に塗布し乾燥させたのち、サイクロン、反応管、石英繊維フィルターをセットしたフィルターパック、最後にバックアップデニューダの順に接続し空気のサンプリングを行った (Fig. 1)。

試料空気は、直径1  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子を除去するため、PM 1のサイクロンインレット (URG-2000-30 EHB; URG Corp.) を介して、流量8.3 L/min で吸引した。また、その試料空気に一酸化窒素 (NO) ガスを添加し、酸化剤である  $\text{O}_3$ 、OH を除去した。この操作により、捕集にともなって起こる可能性のある有機物の変質を抑えた。試料空気と混合した後の NO 濃度は2 ppm に設定した。この場合、酸化剤の除去反応に必要な時間は、大気反応ボックスモデルにより5~10秒程度と計算されている (Mochida *et al.*, 2003)。そこで、酸化剤除去に必要な反応時間を確保するため、テフロン製の反応管 (500 mm  $\times$  40 mm i.d.) を捕集ラインに接続した (Fig. 1)。NO 添加により酸化剤を除去した試料空気は、BHA と XAD-7 を塗布したデニューダ管の内部を通過する。ガス状のカルボニル類は、分子拡散によりデニューダ管内壁に

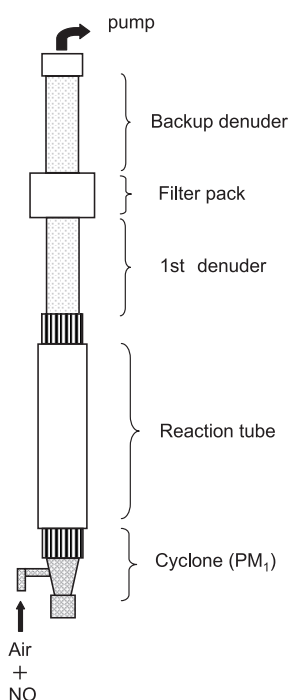


Fig. 1 Description of annular denuder sampling system for carbonyl compounds.

衝突する。そこに塗布してある BHA 試薬と反応することにより、BHA オキシムに誘導体化され、デニューダ管の内壁に保持される (Fig. 2)。一方、粒子として存在するカルボニル類は拡散することなくデニューダ管を通過し、後段に設置された石英繊維フィルター (Pallflex 社製, 47 mm φ) 上に捕集される。フィルター上に捕集された化合物の一部は、試料空気吸引中に揮発する可能性も考えられたため、石英繊維フィルターの後段に揮発したカルボニルを捕集するためのバックアップデニューダ管を接続した。観測期間中、気相、粒子相試料の採取は、深夜2時から3時間ごとにおこなった。

観測期間中に、フィールドブランク実験を行った。この実験は、大気のサンプリング時と同様に準備し、デニューダとフィルターをサンプリング場所に設置した。空気の吸引を行わないで数秒後に取り外したのち、室内に持ち帰った。デニューダ管より捕集試薬を抽出し、サンプル同様に研究室に持ち帰り分析した。

### 2.3 誘導体化, 抽出分離, GC 測定

捕集された気相中のカルボニル化合物のオキシム化誘導体はメタノールで抽出し、テフロンライナーで密栓した先細試験管 (10 ml) に入れ  $-20^{\circ}\text{C}$  にて保存し、実験室に持ち帰った。また、石英繊維フィルター

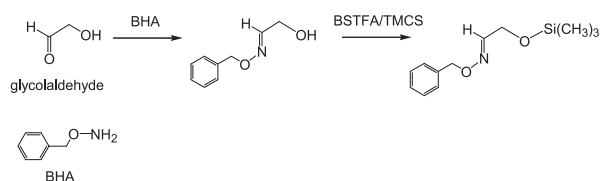


Fig. 2 Derivatization reactions of carbonyls and hydroxycarbonyls: An example of glycolaldehyde to BHA-oxime and TMS ether.

に捕集した粒子は、テフロンライナーで密栓したガラスバイアル (50 ml) に入れ  $-20^{\circ}\text{C}$  にて保存し、実験室に持ち帰った。観測期間終了後に、保存しておいた気相試料中のカルボニル濃度の測定を行った。まず、遠心分離 (5分) により XAD-7の粒子と上澄み液を分離し、石英ウールを詰めたパスツール管を用いて濾過した。濾液は、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で濃縮し、酢酸エチル (25 ml) を用いてカルボニルの BHA オキシム誘導体のみを抽出した。このとき、未反応の BHA も酢酸エチル層に残るため、8 M の塩酸 2 ml と MilliQ 水 5 ml 加えて酢酸エチル層の洗浄を3回おこなうことにより除去した。BHA を除いた酢酸エチル層を、ロータリーエバポレーターで 0.5 ml まで濃縮後、1.8 ml バイアルに移し窒素気流下で乾燥した。その後、バイアル中に BSTFA/TMCS (N, O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide/trimethylchlorosilane, 99:1) 試薬を加え、 $60^{\circ}\text{C}$  で1時間かけてオキシム誘導体の水酸基をシリル化した (Fig. 2)。得られた誘導体は、コールドオンカラムインジェクター及び水素炎イオン化検出器 (FID) 付きガスクロマトグラフ (MEGA2, ファイソンス社製) にて測定した。分離カラムは、DB-5 (60 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm) を用いた。

GC のオープン温度は、 $70^{\circ}\text{C}$  から  $150^{\circ}\text{C}$  まで  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  にて昇温、次に、 $310^{\circ}\text{C}$  まで  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  にて昇温し 10分間保持した。化合物の同定は、GC の保持時間および GC/MS による標準物質との比較によりおこない、定量は GC/FID によりおこなった。本研究におけるカルボニル4成分の回収率は、82~110%であった。また、同様の実験を繰り返し行ったときの変動係数は、4~15%であった。

フィールドブランク中に、カルボニル化合物4成分が検出された。それぞれの成分の汚染の程度は、大気濃度に換算して  $14\sim 87\text{ ng}/\text{m}^3$  であった。これらの値は、実際のサンプルに対して、昼 (5時から17時) で

は平均12% (最大63%, ヒドロキシアセトン), 夜 (17時から5時) では平均7% (最大57%, メチルグリオキサール) に相当する。ここで報告する化合物の濃度は, 測定された濃度からフィールドブランク濃度を差し引いた値を, 2.4で求めた捕集効率で補正したものである。また, 本実験では, デニューダ管を通過した粒子を石英繊維フィルター上に捕集した。粒子中のカルボニルは, メタノール溶媒を用いて抽出し気相と同様の分析方法で前処理したが, 安定した回収率が得られていなかった為, 本論文ではそれらの結果を使用しなかった。分析方法の詳細は, Matsunaga and Kawamura (2000), や Matsunaga *et al.* (2004) に記載されている。

#### 2.4 デニューダ捕集効率の評価

デニューダの捕集効率の確認を行った。この方法では, 一本目のデニューダ管で気相成分を捕集する原理となっているが, もしこれが成り立たないと, 気相と粒子相の成分を分別して捕集することができない。そこで, 観測期間の初めと最後に, 分別捕集の効率を評価するための実験を行った。まず, 気相成分捕集用のデニューダ管を通常1本のところを2本取り付け, 後段に石英フィルターとバックアップ用デニューダ管を取り付けた。デニューダシステムの原理, オペレーションに問題が無いのであれば, 2本目のデニューダ管には化合物がほとんど検出されないはずである。捕集効率( $E$ )の計算は, 以下の式に基づいて行った。

$$E = (1 - (D_2/D_1)) \times 100 \quad (1)$$

$D_1$ は1本目のデニューダ管で検出された化合物の濃度  
 $D_2$ は2本目のデニューダ管で検出された化合物の濃度

捕集効率実験は, 2回行った。その結果を, Table 1 に示す。デニューダシステムを用いた半揮発性のカルボニル化合物のサンプリングにおける捕集効率は, 85~90%の範囲にあることがわかった。この結果は, 先行研究で報告されているものと同様である (Ieda *et al.*, 2006)。

#### 2.5 気象データ, 非メタン炭化水素, 一酸化炭素, オキシダントのデータについて

今回, 日変化の解釈に使用した気象データ, 非メタン炭化水素 (NMHCs), オキシダント, 一酸化炭素 (CO) の濃度は, 東京都環境局一般環境大気測定局の観測データを使用した (東京都環境局一般環境大気測定局, 2007,8,22)。測定局により, 測定している大気成分の項目は異なっており, 本研究では以下の地点

のデータを用いた。気象データとオキシダント濃度については, 観測ステーションから南方向に約4.6 km 離れた目黒区碑文谷で得られたデータを使用した。一酸化炭素の濃度は南西方向に2.7 km 離れた世田谷区世田谷で得られたデータを使用した。非メタン炭化水素濃度は, 観測期間中の目黒区碑文谷における風向が, 西から南, 東方向であったため, 南南東方向に約6.8 km, 東南東に5.5 km 離れた, 港区白金と品川区八潮で得られた値の平均値を使用した。これらの大気測定局のデータを使用する際に, 上記以外の近隣の測定局で得られたデータと比較した結果, ほぼ, 同じ値, 日変化を示しており, 差はほとんど無いことを確認した。Fig. 3に観測期間中の気象データの変動を示す。サンプリングは, 気温が高く, 風速の弱い日を選んで行った。7月29~31日は台風10号の接近により強風が吹いたため, 一時観測を中止した。

Table 1 Collection efficiency (CE) of gaseous carbonyl compounds by a denuder system.

Compounds	CE (%)	S. D.
Glycolaldehyde	85.1	5.2
Hydroxyacetone	87.2	2.7
Glyoxal	90.6	1.6
Methylglyoxal	87.5	0.8

S.D. means standard deviation in the duplicate analyses.

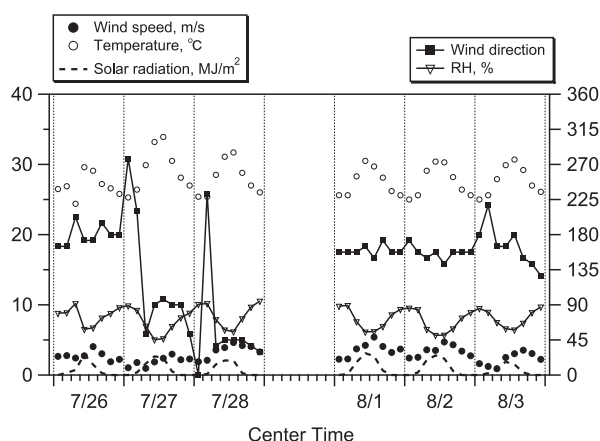


Fig. 3 Variations of ambient temperature, solar radiation, wind speeds, wind direction and relative humidity during the SVOC sampling (26-28 July, 1-3 August 2004).

### 3. 結果と考察

#### 3.1 東京における気相のヒドロキシカルボニル・ジカルボニルの濃度レベルとその比較

本観測で得られた試料中に、グリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、グリオキサールおよびメチルグリオキサールを検出した (Fig. 4)。これら2つの官能基をもつカルボニルは、ベンゼン、トルエンなどの人為起源非メタン炭化水素、またイソプレンなど陸上植物起源の炭化水素の酸化生成物として報告されている (Kleindienst *et al.*, 2004; Spaulding *et al.*, 2003)。測定した4成分のうち、グリコールアルデヒドの濃度が最も高く (332~4350 ng m<sup>-3</sup>)、メチルグリオキサール (119~2777 ng m<sup>-3</sup>) がこれにつづい

た。また、グリオキサールとヒドロキシアセトンは、それぞれ69~1652 ng m<sup>-3</sup>、58~1096 ng m<sup>-3</sup>であった (Table 2)。

これらのカルボニル成分は、これまでに大気中で報告された例は非常に限られており、巨大な都市域での報告は極めて少ない。Ortiz *et al.* (2006) は、埼玉におけるカルボニル化合物の平均濃度を19 ng m<sup>-3</sup> (グリコールアルデヒド)、16 ng m<sup>-3</sup> (ヒドロキシアセトン)、13 ng m<sup>-3</sup> (グリオキサール)、19 ng m<sup>-3</sup> (メチルグリオキサール) と報告している。また、Grosjean *et al.* (2002) は、ブラジルのリオデジャネイロ (人口約800万人) におけるグリオキサール、メチルグリオキサールの平均濃度は、それぞれ359 ng m<sup>-3</sup>、1041 ng m<sup>-3</sup>と報告した。これら、カルボニル化合物

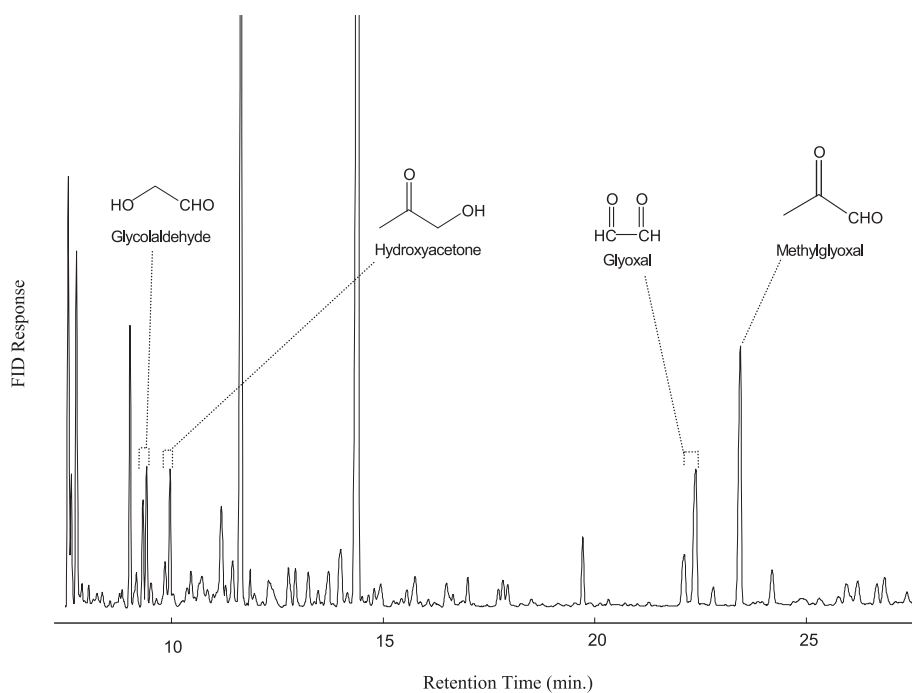


Fig. 4 A capillary gas chromatogram of BH oxime/TMS ether derivatives of gaseous carbonyls in the urban atmosphere collected as denuder system.

Table 2 Concentrations of semi-volatile carbonyl compounds detected in the urban Tokyo atmosphere.

Compounds	Concentrations, ng m <sup>-3</sup> (ppb)			
	Minimum	Maximum	Median	Average
Glycolaldehyde	332 (0.14)	4350 (1.77)	1033 (0.42)	1548 (0.63)
Hydroxyacetone	58 (0.02)	1096 (0.36)	293 (0.10)	362 (0.12)
Glyoxal	69 (0.03)	1652 (0.70)	255 (0.11)	406 (0.17)
Methylglyoxal	119 (0.04)	2777 (0.94)	580 (0.20)	797 (0.27)

のソースとして排気ガスなどの、一次放出もしくは、非メタン炭化水素の光化学反応が重要であると考察されている。特に、Grosjean *et al.* (2002) は、観測サイト近くに幹線道路があるため、主に自動車からの人為起源物質の影響が重要であると指摘している。

一方、同じカルボニル化合物について、森林大気においても報告例がある。Spaulding *et al.* (2003) は、ネバダ山脈の西の傾斜にある Blodgett Forest Research Station において4種のカルボニル化合物を測定し、平均濃度として、0.69 ppb (1722 ng m<sup>-3</sup>, グリコールアルデヒド), 0.42 ppb (1293 ng m<sup>-3</sup>, ヒドロキシアセトン), 0.027 ppb (65.1 ng m<sup>-3</sup>, グリオギザール), 0.13 ppb (389.5 ng m<sup>-3</sup>, メチルグリオギザール) と報告している。また彼らは、CO 濃度についても測定を行っており、観測期間中に CO 濃度の増加が見られたことから、人為起源と生物起源の両方の影響があると示唆している。

本研究で得られたカルボニル成分の平均濃度を、同様のサンプリングおよび測定方法で得られた森林大気観測の結果と比較した結果を Table 3 に示す。東京で得られたカルボニル濃度は、北海道母子里 (Matsunaga *et al.*, 2003; 2004), 苫小牧 (Ieda *et al.*, 2006) の森林観測の結果に比べ約2~21倍高いことが明らかとなった。このことは、カルボニル成分は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの酸化生成物と考えられているため (Kleindienst *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 1998; 1999), 都市でのカルボニルの高い濃度は、前駆体である人為起源の揮発性有機物である非メタン炭化水素 (NMHCs) の高い濃度によるものと考えられる。このことから、都市域において生物起源からの揮発性有機物からの寄与は無視できないものの、本研究で観測されたカルボニルの主要なソースは、人為起源の

NMHCs の光化学的酸化であることが示唆される。

### 3.2 気相におけるヒドロキシカルボニル・ジカルボニルの日変動と変動要因

Fig. 5に、気相中のカルボニル化合物濃度の時系列変化を示す。気相中の各化合物は、早朝から昼にかけて濃度が急激に増加し、11~14時に最大となった。これらの化合物の早朝から昼にかけての濃度増加率は2~10倍であり、日中に大量に放出または生成されていることが示唆された。最大濃度を示した昼以降、濃度は減少し夜間23~5時の間に最小となった。同様の日変化は、オンライン測定で観測していた粒子中の水溶性有機態炭素 (WSOC) や有機炭素 (OC) (Miyazaki *et al.*, 2006), ハイポリウムエアサンブラーで捕集したエアロゾル試料中のジカルボン酸でもみられた (河村ら未発表データ)。これらの日変化は、オキシダント ( $r=0.60$ ) や日射量 ( $r=0.74$ ) と相関が高く、光化学酸化反応による生成の重要性が示唆された。また、半揮発性のため気温の変化に伴い、粒子相から気相への分配の変化が起き、観測された日変動パターンの出現に関与している可能性も考えられる (気温との相関係数  $r=0.78$ )。

今回測定した成分の濃度変化は、7月の期間 (26~28日) は27日に最大を観測した。8月においては (1~3日), 日が経過するにつれて、日中の極大の濃度が上昇する傾向が見られ3日に最大値が得られた。また、前駆体である NMHCs の濃度も7月27日に最大となり、8月においては、日が経過するにつれて高くなる傾向が見られた (Fig. 6a)。7月27日は、風速が比較的 low (Fig. 3), 都市域上空での大気の滞留時間が長かったと考えられる。このため、高濃度のオキシダントからも示唆されるように、光化学的なカルボニル化合物の生成が活発であったと考えられる。また、同じ日の風向は、早朝は西風、その後、日中から

Table 3 Comparison of averaged carbonyl concentrations (ng m<sup>-3</sup>) in the urban atmosphere and those reported in the forest atmosphere.

Compounds	Urban, Jul. and	Uryu Exp. Forest	Uryu Exp. Forest	Tomakomai Forest Tower
	Aug. 2004 <sup>1)</sup> Tokyo, Japan	Aug. 2001 <sup>2)</sup> Hokkaido, Japan	Aug. 2002 <sup>3)</sup> Hokkaido, Japan	(22m) Sep. 2003 <sup>4)</sup> Hokkaido, Japan
Glycolaldehyde	1548	86	72	203
Methylglyoxal	797	-	83	155
Glyoxal	406	-	42	60
Hydroxyacetone	362	94	48	126

1) This study, 2) Matsunaga *et al.* (2003), 3) Matsunaga *et al.* (2004), 4) Ieda *et al.* (2006).



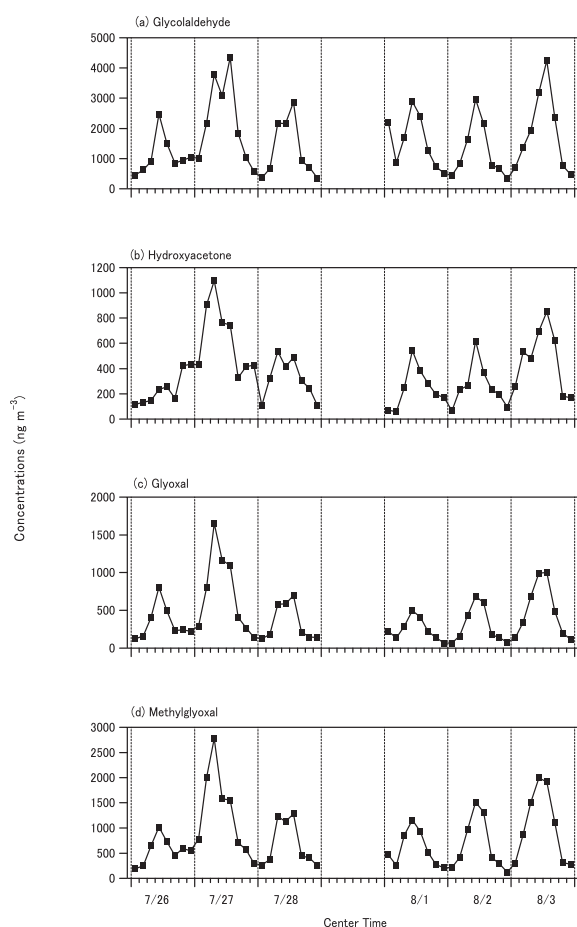


Fig. 5 Diurnal variations of concentrations of gaseous carbonyl compounds. (a) Glycolaldehyde, (b) Hydroxyacetone, (c) Glyoxal, (d) Methylglyoxal.

夜にかけては南東から東の風に変化しており (Fig. 3), サンプリグ地点の南および南東に、カルボニルもしくはその前駆体の強い発生源が存在していた (例: 京浜工業地帯) 可能性も考えられる。

8月の観測直前, すなわち, 7月29~30日には, 台風10号が東京に接近した。このことにより, 汚染大気の拡散, 雨によりエアロゾルがウォッシュアウトされたため, 大気が清浄になった可能性がある。8月の観測期間中の風向きは, 南東から南風であった (Fig. 3)。この期間におけるオキシダント濃度は低く, ほぼ同じような日変動パターンを示している (Fig. 6 b)。日射量の極大値は減少傾向であったが (Fig. 3), 一方, NMHCsの極大の濃度は増加傾向を示した (Fig. 6a)。したがって, 8月におけるカルボニル化合物の極大の濃度の増加傾向は, 前駆体であるNMHCsの濃度変動の影響を受けている可能性が考

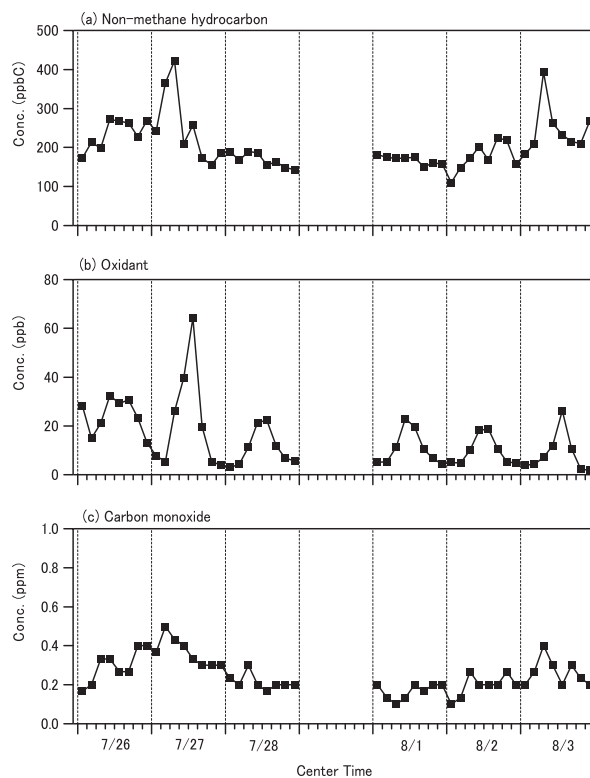


Fig. 6 Diurnal variations of (a) NMHCs, (b) Oxidants, (c) Carbon monoxide. The pollution Monitoring Section, Tokyo Metropolitan Government supplied original data. The data were averaged for 3 h intervals.

えられる。

観測されたカルボニル化合物の濃度変動は, 汚染大気の移流・拡散の程度の変化と, 光化学反応の強度の変化の両方により規定されていると考えられる。大気の移流・拡散の寄与を取り除き, 光化学反応の強度の変化に対するカルボニル濃度の応答を調べるために, SVOCs (総濃度) と人為起源一次放出のトレーサーであるCOの比 (SVOCs/CO) と, SVOCsとその前駆体 (全非メタン炭化水素) の比 (SVOCs/NMHCs) を計算し, 日射量との関係を解析した。その結果を Fig. 7に示す。SVOCs/CO比, SVOCs/NMHCs比と日射量との相関係数は, それぞれ,  $r=0.78$ ,  $r=0.82$  であり, SVOCsと日射量との相関 ( $r=0.74$ ) よりも高い相関関係が得られた。この結果は, SVOCsの生成に, 日射により規定される光化学反応が, カルボニル化合物の生成に強く関与していることを示唆するものである。

最後に, 排気ガスなど燃焼 (人為起源一次放出) のトレーサーである一酸化炭素とSVOCsの関係を考察

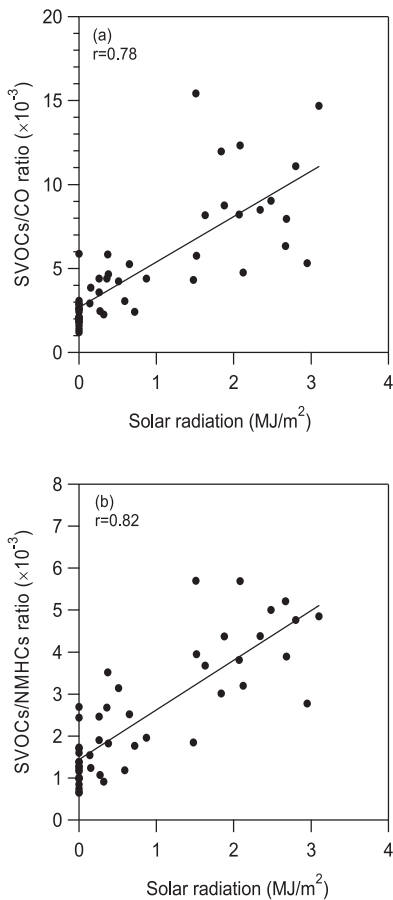


Fig. 7 Relationships of Solar radiation to (a) SVOCs/CO and (b) SVOCs/NMHCs in the urban Tokyo atmosphere.

する。SVOCs と CO の間にはやや弱い正の相関 ( $r=0.41$ ) が見られ、汚染大気の流れ・拡散の程度の強弱も、SVOCs の濃度変動に一定の寄与があることが考えられる。しかしながら、SVOCs/CO の比には、明確な日変動パターンが見られた (Fig. 8)。Fig. 8 に示したように、SVOCs/CO 比は11時~14時の間に最大となり、夜 (23時~2時) から昼にかけての増加率は、5.1倍であった。この結果は、都市において、SVOCs の排気ガスなど人為起源一次放出は無視できないが、それだけで SVOCs の濃度変動を説明することは難しいことを示している。むしろ、都市で検出された SVOCs の大部分は、NMHCs の光化学酸化反応により大気中で二次的に生成している可能性が高いと考えられる。

#### 4. ま と め

デニューダサンプリングシステムを用いて、都市大

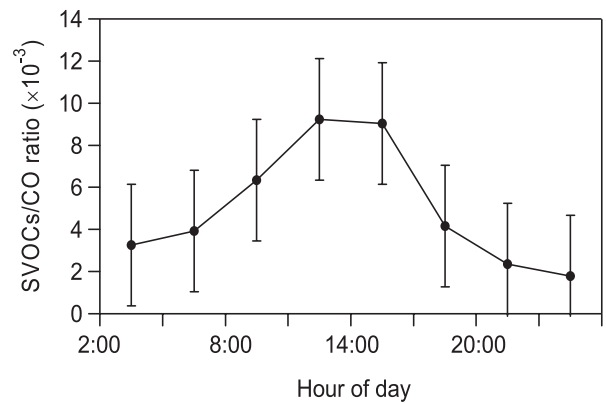


Fig. 8 Diurnal variation of SVOCs/CO ratio in the urban Tokyo atmosphere. The closed circles mean the averaged ratios for each bin of 3-hours and the error bars show  $\pm$  one standard deviation.

気中でグリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、グリオキサールとメチルグリオキサールを検出した。それらの濃度は、それぞれ332~4350 (平均1548)  $\text{ng m}^{-3}$ , 58~1096 (平均362)  $\text{ng m}^{-3}$ , 69~1652 (平均406)  $\text{ng m}^{-3}$ , 119~2777 (平均797)  $\text{ng m}^{-3}$ であった。これらの濃度は、日中 (11~14時) に極大となり、夜間 (23~5時) にかけて極小になることがわかった。測定した成分は、オキシダント、日射量とよい正の相関を示した。SVOCs/CO の比は、日中に極大を持つ変動を示すことが明らかとなった。このことは、排気ガスなど人為起源の一次放出の寄与は無視できないが、測定されたカルボニル成分の大部分が、主に光化学反応により二次的に生成していることを示唆している。

都市大気中における、カルボニル化合物類は北海道母子里および苫小牧の森林大気観測における結果に比べて2~21倍高いことがわかった。このことは、都市大気中でカルボニル化合物の前駆体は汚染性の炭化水素であることを示唆している。

#### 謝 辞

今回観測を行うにあたって、東京大学先端科学技術研究センター近藤豊教授に様々な便宜を図って頂いたことに深く感謝いたします。また、気象データ、非メタン炭化水素濃度、オキシダント濃度、一酸化炭素濃度、日射量のデータは、東京都環境局一般環境大気測定局で測定したものを使用した。ここに感謝の意を表します。本論文の審査の際に、2名の匿名の査読者か



ら批判的かつ有益なコメントを頂いた。ここに感謝の意を表します。なお、本研究の一部は、平成14年～16年度科学研究費補助金（研究課題番号：14204055）および、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金・平成16年～17年度研究助成に依った。

(2006年9月14日 日本地球化学会第53回年会 課題講演「東アジア・太平洋域におけるエアロゾルと関連気体成分の地球化学」において発表)

#### 参考文献

- Carrier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G. (1986) The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere – A review. *Atmospheric Environment* **20**, 2079–2099.
- Christensen, C. S., Skov, H., Nielsen T. and Lohse, C. (2000) Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmospheric Environment* **34**, 287–296.
- Grosjean, D., Grosjean, E. and Moreira, L. F. R. (2002) Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science and Technology* **36**, 1389–1395.
- Ieda, T., Kitamori, Y., Mochida, M., Hirata, R., Hirano, T., Inukai, K., Fujinuma, Y. and Kawamura, K. (2006) Diurnal variations and vertical gradients of biogenic volatile and semi-volatile organic compounds at the Tomakomai larch forest station in Japan. *Tellus B* **59**, 177–186.
- Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S. and Kamens, R. M. (2002) Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science* **298**, 814–814.
- Kleindienst, T. E., Conner, T. S., McIver, C. D. and Edney, E. O. (2004) Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM<sub>2.5</sub>. *Journal of Atmospheric Chemistry* **47**, 79–100.
- Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., Moteki, N., Takegawa, N., Kodama, D., Deguchi, S., Nogami, M., Fukuda, M., Miyakawa, T., Morino, Y., Koike, M., Sakurai, H. and Ehara K. (2006) Temporal variations of elemental carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research* **111**, D12205, doi: 10.1029/2005 JD006257.
- Liggio, J., Li, S. M. and McLaren, R. (2005) Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: Identification of acetals and sulfate esters. *Environmental Science and Technology* **39**, 1532–1541.
- Magneron, I., Mellouki, A., Bras, G. L., Moortgat, G. K., Horowitz, A. and Wirtz, K. (2005) Photolysis and OH-initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 4552–4561.
- Matsunaga, S. and Kawamura, K. (2000) Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydroxycarbonyls and dicarbonyls in snow and rain samples by GC/FID and GC/MS employing benzyl hydroxyl oxime derivatization. *Analytical Chemistry* **72**, 4742–4746.
- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K. (2003) Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmospheric Environment* **37**, 2045–2050.
- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K. (2004) Variation on the atmospheric concentration of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan. *Journal of Geophysical Research* **109**, D04302, doi:10.1029/2003 JD004100.
- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K. and Weber, R. J. (2006) Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research* **111**, D23206, doi:10.1029/2006 JD 007125.
- Mochida, M., Matsunaga, S. and Kawamura, K. (2003) A model evaluation of the NO titration technique to remove atmospheric oxidants for the determination of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* **37**, 1589–1597.
- Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang, Q. and

- Sakamoto, K. (2006) Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area. *Atmospheric Research* **82**, 709–718.
- Smith, D. F., McIver, C. D. and Kleindienst, T. E. (1998) Primary Product Distribution from the Reaction of Hydroxyl Radicals with Toluene at ppb NO<sub>x</sub> Mixing Ratios. *Journal of Atmospheric Chemistry* **30**, 209–228.
- Smith, D. F., Kleindienst, T. E. and McIver, C. D. (1999) Primary Product Distributions from the Reaction of OH with m-, p-xylene, 1, 2, 4- and 1, 3, 5-trimethylbenzene. *Journal of Atmospheric Chemistry* **34**, 339–364.
- Spaulding R. S., Schade, G. W., Goldstein, A. H. and Charles, M. J. (2003) Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research* **108**, D8, 4247, doi: 10.1029/2002 JD002478.
- 東京都環境局一般環境大気測定局 (2007,8,22) 大気汚染常時監視測定結果.  
[http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/taiki/download/data\\_download\\_top.htm](http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/taiki/download/data_download_top.htm)