

名古屋の都市大気における芳香族炭化水素の日変化

Diurnal variations in aromatic hydrocarbons in urban air of Nagoya

永尾 一平 [1]; 齊藤 伸治 [1]
Ippei Nagao[1]; Shinji Saito[1]

[1] 名大・環境学
[1] Environmental Studies, Nagoya Univ.

芳香族炭化水素 (aromatic hydrocarbons, 以下 AHCs) は主に自動車の排ガスや溶剤の使用により放出されるため、都市が大きな放出源である。AHCs の多くは他の非メタン炭化水素 (NMHCs) と比べて OH ラジカルとの反応が速いこと、その酸化を経てオゾンや有機エアロゾルの生成に寄与することなどにより、都市及びその周辺における AHCs の挙動の研究がなされてきた。しかし、これまでの報告の多くは限られた期間のものが多く、1年を通じた AHCs の挙動、特にその酸化についての報告は限られている。本研究は、名古屋の都市大気において2003年12月~2004年11月の期間、3時間毎に測定した C₂~C₁₁ の48成分の NMHCs から6成分の AHCs を取り上げ、その比の日変化を1年間解析することにより AHCs の酸化の季節変化に関する情報を得ることを試みた。

測定方法の詳細などは Saito et al. (submitted to Atmospheric Environment, 2009) に記述されているため省略する。

解析に使用した AHCs は、*m,p*-xylene, ethylbenzene, *o*-xylene, 2-ethyltoluene, 3-ethyltoluene, 4-ethyltoluene である。これらの各濃度の日変化を調べると、どの成分も年間を通して夜間から午前09時頃まで濃度が高く、日中に減少し、15時頃に最小値を示すことが多い。次に、これらの成分から次の5つのペア (*m,p*-xylene/ethylbenzene, *o*-xylene/ethylbenzene, *m,p*-xylene/*o*-xylene, *m,p*-xylene/3-ethyltoluene, 2-ethyltoluene/4-ethyltoluene) の比を計算した。各ペア内の AHCs の OH との反応速度定数 k_{OH} (298K) の差はこのペアの順番に約 12, 6.6, 5.4, 0.4, 0.1 ($\times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{sec}^{-1}$) である。その比の日変化は夜間から午前09時頃まで高いが、日中に減少し、12時頃に最小値を示すことが最も多い。この比の日中の減少を定量的に示すため、12時の比を06時の比で割った値 R₁₂/R₀₆ で表すと、 k_{OH} の差が大きいペアほど日中の R₁₂/R₀₆ が小さく (日中の比の減少が大きく)、また各ペアの R₁₂/R₀₆ は夏頃に最も小さくなる (日中の比の減少が夏に最も大きくなる)。しかし、ソースから放出された後のこれらの AHCs の比の値は、酸化だけでなく、周囲の空気との混合によっても影響を受けると報告されている。

そこで、混合の影響を受けにくいペアとして、比の分子側の AHCs の k_{OH} の差が小さい次の比 (2-ethyltoluene/*m,p*-xylene と 4-ethyltoluene/*m,p*-xylene) を使って、 $\ln(2\text{-ethyltoluene}/m,p\text{-xylene})$ と $\ln(4\text{-ethyltoluene}/m,p\text{-xylene})$ の関係を調べた。その結果、これらのデータの分布の回帰係数は、 k_{OH} の差から求められる kinetic slope に近く、この図上のデータの分布や、1日の間のデータの位置の移動は酸化によって決まると考えられる。そこで、毎日のデータの06時~12時の間の移動距離を求め、日中の AHCs の酸化の季節変化を調べた。この移動距離の月平均値は夏に大きくなり、AHCs の酸化が夏に促進されることを示している。しかし、同時に日々の変化も大きく、日射、オゾンなどの日々変化による OH 生成条件の日々変化などが影響している可能性がある。