

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26340002

研究課題名(和文)ホルムアルデヒドによる広域および地域の大气汚染の実態と機構

研究課題名(英文) Investigation and modelings the ambient air pollution with formaldehyde over local and wide areas

研究代表者

田口 茂 (Taguchi, Shigeru)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・名誉教授

研究者番号：80089838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ホルムアルデヒド(HCHO)は発がん性があり、シックハウス症候群の原因物質である。富山市と近隣地域、札幌市においてHCHO濃度の日変化を調査し、シミュレーション法を構築した【結果】HCHO濃度は日の出後急上昇し、正午付近で最大となり、午後には徐々に減少し、日没後はさらに緩慢に減少した。また、濃度の高さは夏季>春・秋季>冬季の順であった。【解析】富山市、札幌市の調査結果から、HCHO濃度の日変化、季節変化をメタン濃度、日射量、気温の変化からシミュレーションした。その結果は実測とよく一致した。【研究成果】メタン濃度、日射量、気温の上昇がHCHO濃度に与える影響を予測できるようになった。

研究成果の概要(英文)：Formaldehyde (HCHO) in air causes cancer and sick building syndrome. Diurnal variations in the HCHO concentration of ambient air in Toyama City, Sapporo City and other several places were investigated. HCHO concentration increased after sunrise giving maximum around noon. In the afternoon and nighttime the concentration decreased gradually. A simple modelling to simulate thus diurnal variation of HCHO concentration was proposed using a kinetic model. The model was expressed as an equation in which solar radiation, temperature, and methane concentration were the parameters. The simulation results agreed well with the diurnal variation of HCHO observed on fine days. The HCHO concentration in summer was higher than in other seasons. These seasonal variations of HCHO concentration were also interpreted by the proposed method. Thus, this study demonstrates the impact of increasing methane levels, solar radiation, and global warming on the background levels of HCHO in the atmosphere.

研究分野：環境化学

キーワード：formaldehyde air pollution simulation

1. 研究開始当初の背景

ホルムアルデヒド(HCHO)は発がん性の物質であり、またシックハウス症候群の原因物質である。そのため大気や飲用水中のHCHO濃度の基準値が国際的に設けられている。私達の先の研究で、国内各地の雨水がHCHOで汚染されており、特に降雨初期ではWHOの飲用水基準値0.08 ppmを超える0.15 ppm以上の濃度に達することを報告した。HCHOは水への溶解性が高いので雨水の汚染は大気汚染に由来すると考えられる。大気中のHCHOは人間活動によって工場や自動車などから直接排出されるもの(一次排出)と、人間や植物の活動によって排出された物質(VOCs, BVOCs)の光化学反応によって生成されるもの(二次生成)がある。国内のHCHO汚染レベルの平均値は数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低いが、雨水では濃縮されて0.06–0.15 ppmレベルに達する。これまで、国内・国外共に、HCHOによる大気汚染研究の多くは大気汚染レベルの高い大都市を中心になされてきた。しかし、広域や汚染レベルの低い地域でのHCHO汚染の原因を究明した研究報告は非常に少ない。

2. 研究の目的

富山市はHCHOの一次排出やHCHO前駆物質(VOCs, BVOCs)の排出が少ない地域の一つである。つまりメタンが主たるHCHO前駆物質と考えられる。これは人口や産業構成、植生など地理的な環境の結果と推測される。この地域におけるHCHO濃度の日変化、季節変化は人間活動や植物活動の影響を受けていないバックグラウンド濃度の変化に非常に近いと判断される。そこで、富山市を中心にHCHO濃度の日変化を調査し、その結果と気象パラメータ(日射量、気温)、メタン濃度の関係からHCHO濃度の日変化をシミュレートする方法を構築することを目的とした。これが成功するとある地域での測定

結果からバックグラウンド値を補正して、人間や植生の正味の影響を評価できるようになることが期待された。

3. 研究の方法

富山市と近隣地域(富山湾、立山、八方尾根)、北海道(札幌市、釧路市)において大気を30分間隔で24時間吸引捕集した。日射量の影響を明らかにするために調査日は雨、雲、風などの影響が少ない晴天の日を選んだ。現地吸引ポンプを用いてカラムに捕集したHCHOの濃度は研究室でHPLC法によって測定した。データの解析に必要な日射量、気温などの気象パラメータは現地で測定するとともに気象庁のデータも利用した。メタン、非メタン炭化水素(NMHC)、オゾン濃度など関連データは主として環境省のウェブサイトから入手した。

4. 研究成果

【調査結果】いずれの調査地点においても、HCHO濃度は日の出から急上昇し、正午付近で最大となり、午後は暫時減少し、日没後から翌朝にかけてさらに緩慢に減少した。日の出と共に同様の日変化が繰り返された。

【解析に最適な調査の回数】HCHO濃度と日射量の関係を理論と照合して厳密に解析できる調査条件(雨、雲、風などの影響が少ない晴天下)で得られた調査回数は富山市で8回、札幌市で1回であった。

【日変化シミュレーション法の開発】反応速度論を基調とした従来のシミュレーション法は煩雑でしかも実データとの一致性は低かった。そこで、本研究では従来の視点とは異なる新しい手法を考案した。

(1) シンプルな反応システム解析法の考案

メタンからHCHOができる過程は多数の連続的なステップがある。メタンがOHラジカル(光化学反応生成物)と反応してメチルラジカルができる過程が最も遅いので、この

過程が律速と考え、このステップのみを考慮した。生成した HCHO は光化学反応の他に湿（乾）性沈着など多数のメタニズムで消滅する。ここでは光化学反応で生成した OH ラジカルと HCHO の反応が主と考え、また、夜間の HCHO 減少の寄与も考慮した。それらを図 1 に示した。

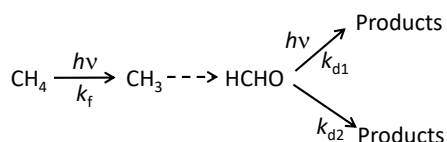


図 1 HCHO の生成と分解のモデル

k_f :生成速度定数, k_{d1} , k_{d2} :分解速度定数,
 $h\nu$:光の強度

(2) シンプルな日変化シミュレーション法の考案

気温、日射量やメタン濃度は絶え間なく変化する。反応条件が一定で行われる通常の数値論的解析手法を適応することは困難である。そこで、一定の時間（ここでは 1 時間）気象条件（気温、日射量）やメタン濃度は変化しないと仮定し、HCHO の分解後の濃度と新たに生成した濃度の和が測定濃度であるというモデルを構築し、下記のシミュレーション式 (3) を導いた。

$$(\text{HCHO})_{\text{produced}} = k_f (h\nu) (\text{CH}_4) \quad (1)$$

$$(\text{HCHO})_t' = (\text{HCHO})_{t-1} \text{EXP}\{-k_{d1}(h\nu)_t\} \text{EXP}\{-k_{d2}\} \quad (2)$$

$$(\text{HCHO})_t = k_f(h\nu)_t(\text{CH}_4)_t + (\text{HCHO})_{t-1} \text{EXP}\{-k_{d1}(h\nu)_t\} \text{EXP}\{-k_{d2}\} \quad (3)$$

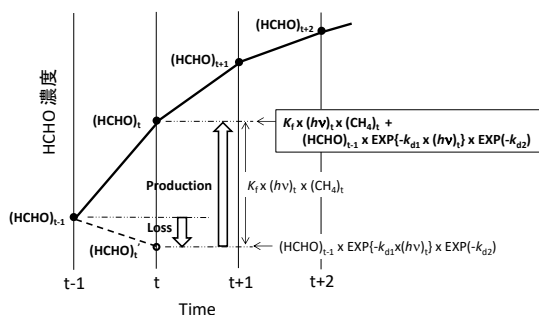


図 2 日変化のシミュレーションモデル

図 2 には具体的なシミュレーションの手法を示した。

(3) 考案したシミュレーション法の有効性

① HCHO 濃度の日変化の実測値と計算値

図 3 に HCHO 濃度の日変化の実測値と (3) 式によるシミュレーション結果の比較例として (A) 夏季と (B) 冬季の 2 例を示した。夏季の方が冬季よりも HCHO 濃度が高いレベルで推移することがわかる。いずれの場合も計算値と実測値はかなり良く一致している。他の 7 つの事例においても同様の結果が得られた。このことから HCHO 濃度の日変化は日射量と気温、メタン濃度で推算できることがわかった。また、(B) の例において深夜 24 時以降に実測とシミュレーションでは明確な乖離が見られる。この原因はこの時間帯に降雨が観測され、その影響で大気中の HCHO 濃度の急激な減少が起きたためと考えられる。

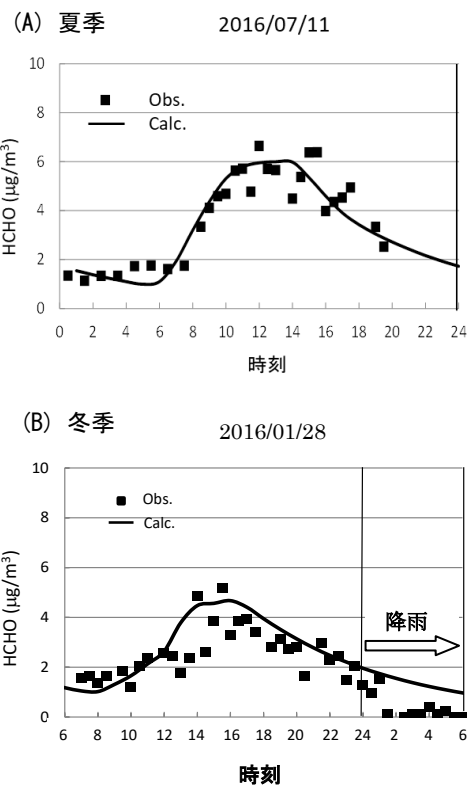


図 3 HCHO 濃度の日変化の実測とシミュレーション結果の比較

その他の測定日においても、風速や風向の急激な変化がある時に、実測値とシミュレーションがずれることが分かった。

②日射量、気温と HCHO 濃度の関係

HCHO 濃度は日中、日射量と気温の上昇と共に上昇し、それらの下降と共に減少する。日射量と気温の増減は多くの場合同期するのでそれぞれのパラメータの効果を個別に評価することは難しい。しかし、本研究で考案したシミュレーションでは日射量と気温の影響を分離して評価することができる。HCHO 濃度 vs. 日射量 及び HCHO 濃度 vs. 気温のそれぞれの関係のシミュレーションは実測とよく一致した。

(4)日変化の地域差

富山市と札幌市では地理的な環境や街の規模、産業構造がかなり異なる。しかし、HCHO 濃度の日変化は同じパラメータ(メタン濃度、日射量、気温)でシミュレートすることができた。これは両市ともに、NMHC 値が低い点で共通であり、メタン以外の原料物質の寄与が低かったためと考えられる。

(5)日変化と季節変化

前駆体であるメタン濃度は年間通して 1.9 ppm 前後であり日変化や季節変化は小さい。しかし、日射量は天候によって大きく日変化する。特に夏季の変動幅が大きい。他方、気温の日変化は季節によらず小さいが、季節間の変動は大きい。これらを総合すると、日変化の主要因は日射量であり、季節変化は気温であると結論することができる。

(6)研究成果の環境科学分野への貢献

①人間や植物活動の影響の少ない地点でのシミュレーション結果は HCHO 濃度のバックグランド値と考えることができる。従って汚染レベル高い地域での測定結果からこの方法によるバックグランド値を引いて正

味の人間や植物の影響を評価できるようになる。

②地球規模ならびに地域における温暖化やメタン濃度の上昇、日射量の増加が HCHO 濃度に与える影響を推算できるようになった。また、HCHO は大気中の種々の化学物質の前駆物質でもあるので、HCHO 以外の物質による大気汚染レベルの解明にも貢献できる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

①田口 茂, 萩原 萌, 柴田歩実, 藤成広明, 松本沙矢香, 波多宣子, 倉光英樹, 富山における大気中ホルムアルデヒド濃度の日変化 / 季節変化とその要因, 第 58 回大気環境学会年会, 2017

②萩原 萌, 柴田歩実, 藤成広明, 松本沙矢香, 波多宣子, 倉光英樹, 田口 茂, 大気中ホルムアルデヒド濃度の日変化と季節変化—富山市, 富山湾, 立山, 八方尾根—, 日本化学会近畿支部, 2016

③柴田歩実, 藤成広明, 松本沙矢香, 波多宣子, 倉光英樹, 田口 茂, 富山における大気中ホルムアルデヒド濃度の日変化とその要因, 日本化学会近畿支部, 2015

④藤成広明, 松本沙矢香, 桑田真実, 波多宣子, 倉光英樹, 田口 茂, ホルムアルデヒドによる大気汚染レベルの地域差・高度差・日変化・季節変動—紫外線強度及び降雨イベントとの関係—, 日本化学会近畿支部, 2014

6. 研究組織

(1)研究代表者

田口 茂 (TAGUCHI, Shigeru)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・

名誉教授

研究者番号：80089838

(2) 研究分担者

倉光英樹 (KURAMITZ, Hideki)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・

教授

研究者番号：70397165

波多宣子(HATA, Noriko)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・

准教授

研究者番号：90134999