

## 6 研究活動報告

環境科学国際センターでは様々な調査研究活動を実施している。それらの成果については積極的に発表し、行政、県民、学会等での活用に供している。学術的な価値のあるものについては論文にまとめて学術誌へ投稿することにより発表しているが、それ以外にも比較的まとまった成果は多い。ここではこれらの調査研究成果のうち、論文や種々の報告書に掲載されていないものを紹介する。

### 6.1 資料

埼玉県における季節別大気中ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度の観測……………松本利恵

[資料]

# 埼玉県における季節別大気中ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度の観測

松本利恵

## 1 はじめに

埼玉県では大気中の炭化水素の組成を明らかにし、光化学オキシダント(Ox)生成に寄与する成分の動態を把握することを目的として、大気中に存在する約100項目の炭化水素類を対象にした「炭化水素類組成調査」<sup>1,2)</sup>を平成17年度から実施している。ホルムアルデヒド(FA)、アセトアルデヒド(AA)は、この調査で対象とした炭化水素類の中でも大気濃度が比較的高い物質である。

FA及びAAの大気への主な一次発生源は自動車などの移動体である。本調査を実施した平成23年度のPRTRデータ<sup>3)</sup>によると埼玉県では、FAについては1年間に大気への排出が254トン、うち移動体からが238トン(94%)であると推計されている。同様にAAについては、移動体から96トン排出されると推計されている。また、自動車排出ガスの測定結果<sup>4)</sup>によれば、FA及びAAの一次排出はほとんどがディーゼル車からである。ディーゼル車からのFA及びAAの排出係数はそれぞれ34.0mg km<sup>-1</sup>及び15.1mg km<sup>-1</sup>であり、ガソリン車からの排出係数はいずれも0.1 mg km<sup>-1</sup>である。

FA及びAAは各炭化水素成分の単位量当たりのオゾン生成量を表す最大増加反応性(MIR)<sup>5)</sup>が大きいと、光化学反応への寄与が大きい物質であると考えられている。さらに、FA、AAは光化学反応の生成物でもあることから光化学反応のなかで挙動の把握が必要な物質である。

「炭化水素類組成調査」では、2011-2012年度は、毎月1回、昼(6:00-18:00)、夜(18:00-翌日6:00)別に実施していた。調査日は年度当初に年間スケジュールを決定し、それにしたがって実施しているため、夏期調査日(7月、8月)の採取中に降水が観測されるなど、光化学スモッグ注意報(以後、注意報という)が発令されるようなOx高濃度日に調査がなかなかできない状況にあった。そのため、目的であるOx生成に寄与する成分の動態把握が困難になることも予想された。そこで、この調査を補完することを目的として2011年秋-2012年夏の各季節になるべく降水予想のない日を調査日として、6時間単位で、FA、AAの大気濃度を測定した。本追加調査においても、夏季に高温、降水なしの条件で測定を実施したにもかかわらず、注意報が発令されるようなOx高濃度日は出現しなかった。しかし、県内で6時間単位という高時間分解で行った測定デー

タは少ない。現在、VOC及びNO<sub>x</sub>の濃度が減少しているにも関わらずOxの環境基準が達成できない状況が続いている。本調査結果は、現在と過去の状況比較を行う上で有用なデータとなる可能性があると考えられるため、FA、AA濃度の季節別の比較や日内変動、オキシダント等他の大気汚染物質濃度や気象条件などとの関係について検討した結果を報告する。

## 2 方法

### 2.1 調査地点

FA、AAの濃度測定は、埼玉県環境科学国際センター(埼玉県加須市)敷地内の大気汚染常時監視一般測定局(環境科学国際C局)で実施した。

### 2.2 調査実施期間

調査期間は表1のとおりである。季節ごとになるべく降水予報をさけて数日間連続して試料を採取した。注意報の発令頻度の多い夏は、他の季節より多くサンプルを採取するため、不連続に3回実施した。それぞれ0:00、6:00、12:00、18:00を区切りとする6時間単位で採取した。

### 2.3 測定項目及び調査方法

#### 2.3.1 アルデヒド類

環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に準拠し、固相捕集(2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)誘導体化)ー高速液体クロマトグラフ(HPLC)法により測定した。市販のオゾンスクラバー付きアルデヒド類捕集チューブ(SUPELCO BPE-DNPH 130/270mgカートリッジ)に、大気を約0.5L min<sup>-1</sup>の流量で6時間吸引して捕集した。捕集後、DNPH含浸カートリッジを強カチオン交換樹脂カートリッジ(TOSO TOYOPAC® IC-SPM)と接続して、約8mLのアセトニトリルで溶出し、溶出液を窒素気流下で濃縮して3mLに定容した。定容した溶出液の一部(20μL)をHPLC(Waters 2690)に注入して、フォトダイオードアレイ検出器(PDA)でFA及びAAのDNPH誘導体を測定した。

#### 2.3.2 他の大気汚染物質及び気象

Ox(ほとんどO<sub>3</sub>)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>)、気温、紫外線量(UV)、湿度は、環境科学国際C局の大気汚染常時監視測定結果<sup>6)</sup>の1時間値を用いた。非メタン炭化水素(NMHC)は、環境科学国際

C局では測定されていないため、調査地点から南西約4kmにある鴻巣一般測定局(鴻巣局)の1時間値を用いた。

降水量は、アメダスの鴻巣観測所の1時間値を用いた<sup>7)</sup>。

O<sub>3</sub>はNOが存在するとNO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>の反応により濃度が減少する(NOタイトレーション効果)。オゾン濃度の変動要因についてオゾン濃度だけに注目した場合、オゾン生成そのものによる変動か、タイトレーションによるオゾン減少によるものを区別することは困難である。そのため、NOによるタイトレーションでは変化しないポテンシャルオゾン(PO<sub>x</sub>)も次式で算出し解析に用いた。

$$[PO_x] = [O_3] + [NO_2] - 0.1 \times [NO_x]$$

### 3 結果と考察

#### 3.1 調査結果の概況

FA、AA、O<sub>x</sub>の各調査期間の平均濃度を表1に、6時間単位の濃度推移を図1に示す。図1は、アルデヒド類採取時間に相当するNO<sub>x</sub>、NMHC、気温の平均値、UVの積算値、アメダス鴻巣観測所の降水量の積算値も併せて示した。

調査期間中に調査地点のある県北東部地区に注意報は発令されなかった。2012年度は埼玉県発令の注意報の発令日数は7日で、千葉県(8日)に次ぐ全国2位であったが、2002-2011年度の平均発令日数21.1日を大きく下回った。7月は25-28日に4日間連続で注意報が発令された。しかし、8月は全般に太平洋高気圧に覆われて晴れて気温が平年を上回る日が多くなったものの、関東地方は下層大気が不安定かつ南寄りの風の吹きあがりが多い日が多かったため、県内で高濃度となり注意報

表1 調査期間及び平均濃度

季節	調査期間(日数)	O <sub>x</sub> (ppb)	ホルムアルデヒド <sup>①</sup> (μg m <sup>-3</sup> )	アセトアルデヒド <sup>②</sup> (μg m <sup>-3</sup> )
秋	2011/11/14 18:00 - 2011/11/17 18:00 (3)	24	1.6	0.9
冬	2012/01/23 18:00 - 2012/01/27 18:00 (4)	18	1.5	1.3
春	2012/05/23 00:00 - 2012/05/26 00:00 (3)	40	2.4	1.6
夏	2012/07/31 00:00 - 2012/08/26 12:00 (6)	23	5.5	2.6
	① 2012/07/31 00:00 - 2012/08/03 00:00 (3)	23	5.5	3.0
	② 2012/08/22 00:00 - 2012/08/24 00:00 (2)	21	5.1	1.9
	③ 2012/08/25 12:00 - 2012/08/26 12:00 (1)	26	6.1	3.0

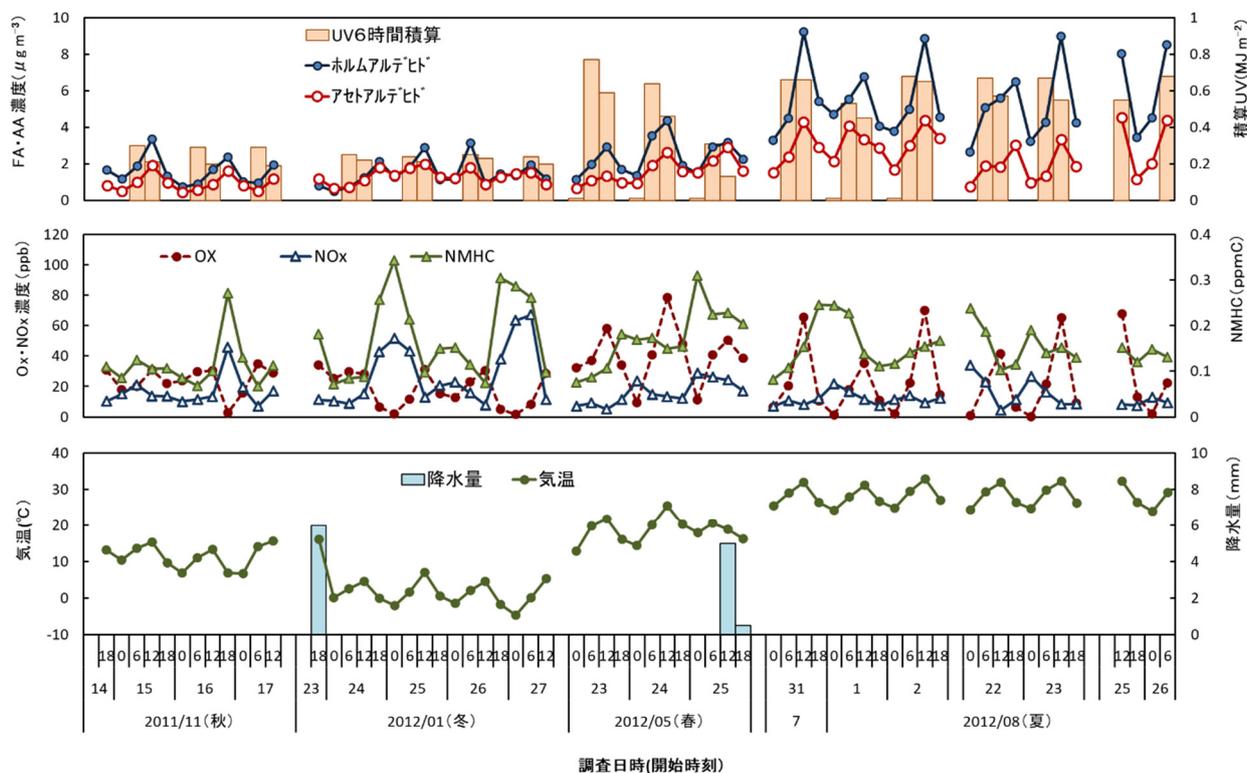


図1 各大気汚染物質濃度及び気象項目の推移

が発表されたのは8月30日のみだった<sup>8)</sup>。

各調査期間の平均濃度は、FAは夏>春>秋>冬、AAは夏>春>冬>秋、Oxは春>秋>夏>冬となった。Oxは夏に春、秋より低濃度となったが、FA、AAは夏に最大濃度となった。

### 3.2 時間帯別濃度

FA、AA、Ox、POx、NOx、NMHCの季節別、時間帯別の平均濃度を図2に示す。

FA、AAは、季節で比較をすると夏にすべての時間帯で他の季節より高濃度になり、次いで春に高濃度となった。FAは6:00-12:00に、AAは12:00-18:00を除く時間帯に、秋よりも冬の方が高濃度となった。12:00-18:00を除く時間帯にNOx、NMHCが冬に高濃度を示していることから自動車排出ガス等一次発生源の直接的な影響を受けているためと考えられる。日内変化では冬を除いて、昼間午後(12:00-18:00)に最高濃度となった。この調査のOx、POxは、季節で比較をすると夏より春のほうが高濃度となり、夏は夜間(0:00-6:00、18:00-24:00)に他の季節より低濃度になった。日内変動は、すべての季節で昼間午後に最高濃度となった。秋、冬は春、夏に比べて日内の濃度変動が小さかった。

NOxとNMHCは、冬に日内の濃度変動が大きく、夜間に高濃度、昼間午後に低濃度となった。夏、春は冬ほど日内の濃度変動が大きくなかった。

### 3.3 気温とアルデヒド、Ox、POxの関係

6時間ごとの平均気温とアルデヒド、Ox、POx、NOx、NMHC濃度の関係を図3に示す。気温は、夏>春>秋>冬であった。

FAは15-20℃を超えるあたりから濃度上昇の傾きが大きくなり、気温が高いほど高濃度となった。AAは、FAと比べて夏の濃度増加量が少ないものの、やはり15-20℃を超えるあたりから気温が高いほど高濃度となった。

OxとPOxは、各季節の中では気温が高いほど高濃度になったが、他の物質とは異なりひとかたまりの分布にはならず、夏は、秋・冬・春より高温側に離れて分布した。気温が上昇してもOx濃度が高くならなかったこの年の気象条件の影響と考えられる。

主に一次排出物質と考えられるNOxとNMHCは、冬は気温が低いほど高濃度となった。低温時は大気が安定して拡散されにくくなったことが原因と考えられる。秋、春、夏は相対的にNOxよりNMHCのほうが、気温が高くなるほど高

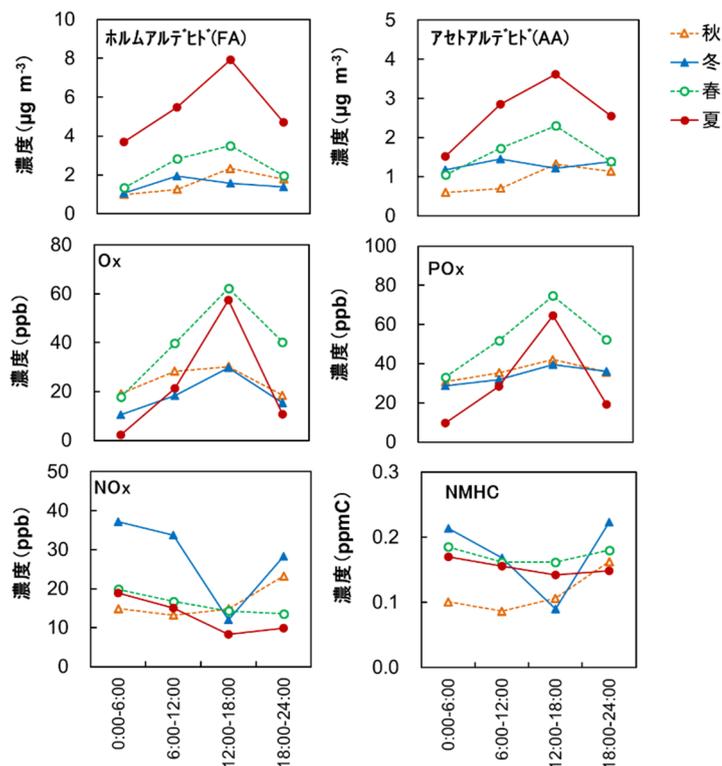


図2 季節別、時間帯別の平均濃度

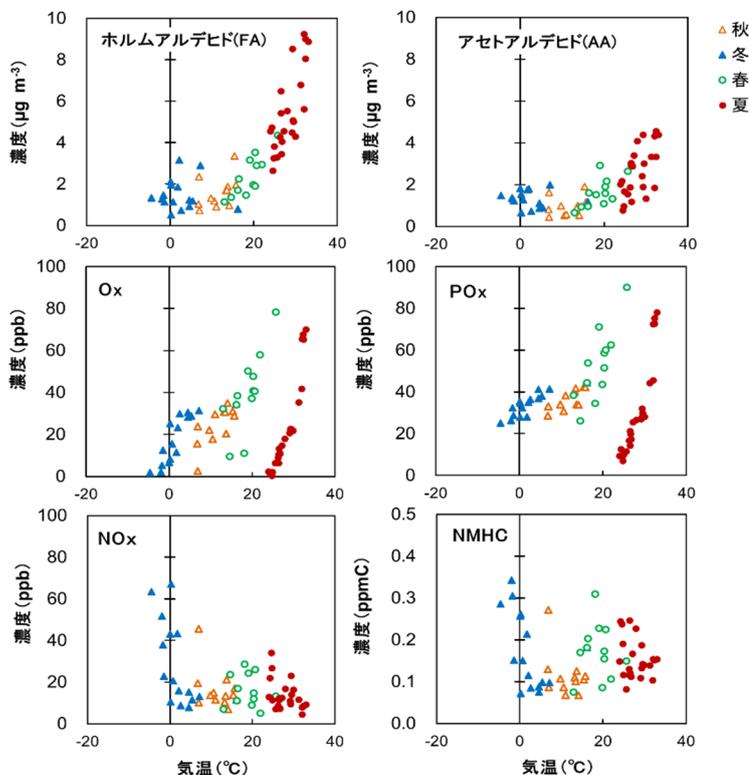


図3 気温と大気汚染物質濃度の関係

濃度になる傾向がみられた。

### 3.4 FAとAAの濃度の比較

気温とFA-AA濃度差の関係を図4に示す。移動体からの排出時のFA/AA比はPRTRデータ<sup>3)</sup>からは約2.5と推測される。しかし、平成22年度道路交通センサス<sup>9)</sup>では、調査地点の北東約2.2kmの国道122号(加須市(旧騎西))では小型車17106台、大型車6338台、南西4.5kmの国道17号(桶川市川田谷)の24時間自動車類交通量は、小型車5592台、大型車1168台、であることから、本調査地点では大型車に多いディーゼル車よりガソリン車からの影響が大きいと考えられる。ガソリン車のFA、AAの排出係数はいずれも0.1mg km<sup>-1</sup>とされており<sup>4)</sup>、FA/AA比は約1と推測される。冬は主に一次排出物質と考えられるNO<sub>x</sub>とNMHCが高濃度となっていることから、発生源からの直接的な影響が最も大きくなり、かつ、光化学反応の影響が最も小さい季節と考えられる。冬のFA-AA濃度差は約0 μg m<sup>-3</sup>であり、ガソリン車の排出時のFA/AA比と類似している。

気温の上昇にともないFA-AA濃度差は大きくなり、夏は5 μg m<sup>-3</sup>を超える時間帯もあった。また、春、夏の濃度差は、気温の上昇に加え、O<sub>x</sub>濃度が上昇し、UV積算値の大きい昼間午後(12:00-18:00)に大きくなる傾向がみられた(図1)。この濃度差の増加はFAとAAの光化学反応による生成量の差によるものであり、濃度差が大きいほどFAの光化学反応による生成が活性化していたと考えられる。この調査では、FA-AA濃度差は夏に最も大きくなっており、O<sub>x</sub>生成とFA生成は異なった季節変化を示したと考えられる。

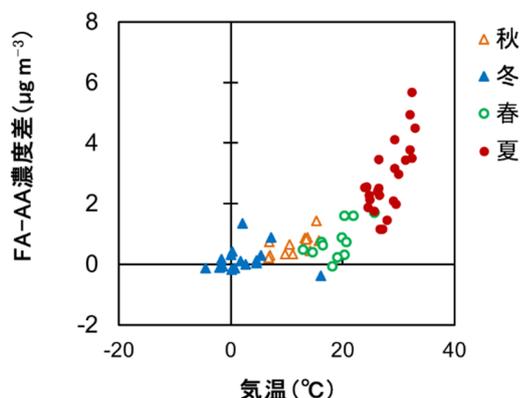


図4 気温とFA-AA濃度差の関係

### 3.5 炭化水素類組成調査結果との比較

本調査ではアルデヒド類の測定しか実施していないため、前項ではAA濃度を基準としてFAの光化学反応による生成について検討したが、AAも光化学生成が考えられる物質である。「炭化水素類組成調査」では、FA、AA以外の炭化水素類濃度も同時に測定している。そこで、調査日は異なるが本調査期間を含む2011-2012年度の「炭化水素類組成調査」の鴻巣局の測定結果<sup>1,2)</sup>についてもFA、AA濃度の挙動について検討を行った。

アルデヒド類と同様に大気への主たる排出経路が移動体からであり、光化学反応性の小さいベンゼン(BE)とFA、AAの濃度比の推移を、採取期間のO<sub>x</sub>最大濃度とあわせて昼夜別に図5に示した。このとき、FA/BE、AA/BE濃度比の増減は、FA、AAの光化学生成量の増減と考えられる。

AA/BE濃度比は、冬に小さく夏に大きくなっており、AAについても夏の昼間に光化学反応による生成がみられた。FA/BE濃度比とAA/BE濃度比は、冬に差がないもの特に夏の昼間にFA/BE濃度比が大きくなり、本調査と同様のFAとAAの光化学反応による生成量の差を示した。また、春にO<sub>x</sub>濃度が高くなってもFA/BE、AA/BE濃度比は、夏ほど上昇しなかった。

## 4 まとめ

夏季のO<sub>x</sub>高濃度出現とFA、AA濃度の関係を把握することを目的に、環境科学国際C局において、季節ごとに、6時間単位でFA、AA濃度の調査を実施した。その結果をまとめると次のとおりである。

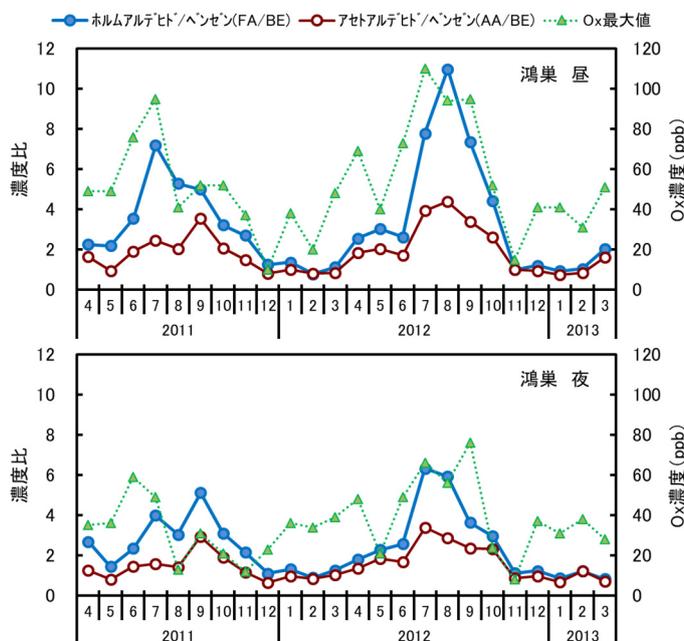


図5 鴻巣局におけるFA/BE、AA/BE濃度比及びO<sub>x</sub>最大濃度の推移(炭化水素類組成調査<sup>1,2)</sup>)

- (1) 夏は高温、降雨なしの条件で測定を実施したが、注意報が発令されるようなOx高濃度日とはならなかった。Ox濃度は、春に最高濃度となった。
- (2) FA、AAは、気温が高いほど高濃度となり、夏にすべての時間帯で他の季節より高濃度に、次いで春に高濃度となった。日内では冬を除いて、昼間午後に最高濃度となった。
- (3) FA、AAは、気温が高い夏に光化学反応による生成量が増加した。特にFAの生成量が多かった。また、OxとFAの生成量は異なった挙動を示した。

---

## 文 献

- 1) 埼玉県環境部大気環境課(2013)平成23年度大気環境調査報告書、35-80.
- 2) 埼玉県環境部大気環境課(2014)平成24年度大気環境調査報告書、37-70.
- 3) 経済産業省、PRTR制度 平成23年度集計結果(集計表)  
[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/prtr/h23kohyo/shukeikekka.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h23kohyo/shukeikekka.html). (2020. 3. 3. アクセス)
- 4) 村上雅彦、横田久司(2004)自動車排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の排出実態、東京都環境科学研究所年報2004年版、49-56.
- 5) 環境省:中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会(第4回)資料.  
<https://www.env.go.jp/council/former2013/07air/yoshi07-05.html> (2020. 4.17.アクセス)
- 6) 埼玉県環境部大気環境課 現在の大気状況<http://www.taiki-kansi.pref.saitama.lg.jp/>  
(2020. 3. 3.アクセス)
- 7) 気象庁 過去の気象データ検索  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>  
(2020. 3. 3.アクセス)
- 8) 埼玉県環境部大気環境課(2014)埼玉の大気環境2013年度版.  
<https://www.pref.saitama.lg.jp/a0504/taikisasshi.html>.  
(2020. 3. 3.アクセス)
- 9) 国土交通省 平成22年度 全国道路・街路交通情勢調査(道路交通センサス)一般交通量調査 集計表.  
<https://www.mlit.go.jp/road/census/h22-1/> (2020. 4.17.アクセス)