

# 夏季における光化学オキシダント濃度とアルデヒド濃度の関係

## Relationship between Photochemical Oxidant Concentration and Aldehyde Concentration in Summer

門井 英雄

### 要 旨

O<sub>x</sub>濃度の上昇する7、8月のうちの12日を選んで、GCを用いたDNPH法により大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの定点測定を行った。測定値と、同時刻のO<sub>x</sub>濃度のあいだに明確な関連を見いだせなかったため、観測対象とした気団が一定時間後に到達しているであろう位置を流跡線図から推定し、さらに、常時監視データからその位置でのO<sub>x</sub>濃度を推定して、測定値と比較したところ、気団のホルムアルデヒド濃度が高いほど推定O<sub>x</sub>最高値が大きくなる傾向が見られた。

### 1 はじめに

大気における光化学スモッグの発生および光化学反応の進行に、アルデヒド類の関与のあることが最近注目されており<sup>1)</sup>、その理由は次の点に集約される。

- (1) 炭化水素や窒素酸化物と同様に光化学スモッグの原因物質の一つである。
- (2) 自動車や工場等から排出される一次汚染質であるとともに、大気中の光化学反応により生成する二次汚染質でもあり、さらに反応の進行とともに消費もされている。
- (3) 大気中の光化学反応を促進するラジカル類を供給し、反応速度を大きくする中間体である。
- (4) 大気中の光化学反応の結果生成するPANsの前駆体である。

したがって、光化学オキシダント(O<sub>x</sub>)の環境基準非達成<sup>2)</sup>の要因を、常時監視データを利用して解明しようとする場合、常時監視の時間分解能に合わせて大気中アルデヒド類の測定値の集積が必要となってくるが、自動測定はできないので、手分析に依存することとなる。

大気中のアルデヒド類は、一般に低濃度であるため、測定法としてはアルデヒド誘導体を作成し、抽出後、ガスクロマトグラフ(GC)で分離定量する方法がとられる。誘導体の作成法として、イミダゾリジン誘導体法<sup>3)</sup>、オキサゾリジン誘導体法<sup>4)</sup>、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法(DNPH法)<sup>5)</sup>等があるが、これらの

うち、DNPH法が最も多く適用されており、大気試料の捕集方法もDNPH溶液を吸収液としてインピンジャーを用いる場合が多い。

本報では、O<sub>x</sub>濃度の上昇する夏季に、定点における大気中のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの測定をDNPH法で行い、観測の対象とした気団が一定時間後に到達しているであろう位置を流跡線から推定し、さらに大気汚染常時監視測定データからその位置でのO<sub>x</sub>濃度を推定した。そして推定O<sub>x</sub>最高値に対し、アルデヒド濃度が関係を持つかどうかを検討したので報告する。

### 2 アルデヒドの測定

#### 2・1 観測点および観測日

観測地点

埼玉県公害センター(浦和市上大久保)4階屋上  
観測日

昭和60年7月19日から8月15日までのうちの12日

#### 2・2 捕集溶液

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(和光純薬、特級)0.2gとリン酸(和光純薬、特級)37.6mlから1ℓのリン酸酸性2,4-ジニトロフェニルヒドラジン水溶液を調製し、この水溶液中に存在しているアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン除去するために、

同量の n-ヘキサン（和光純薬、残留農薬試験用）で 2 回洗浄したものを捕集溶液とした。

### 2・3 捕集方法

測定当日の朝調製した捕集溶液を、図1の試料捕集装置の6本のインピンジャーに20mlずつ取り、各インピンジャー系列が均一の流量になるようにスクリーコックの調整を行い、ロータメーターで流量を見ながら、ニードルバルブを用いて3l/minの流量に設定し、この流量で50分間通気して大気試料を捕集した。なお、捕集中に太陽光が直接吸収液にあたらないように、インピンジャーをアルミはくでおおい、シャ光した。

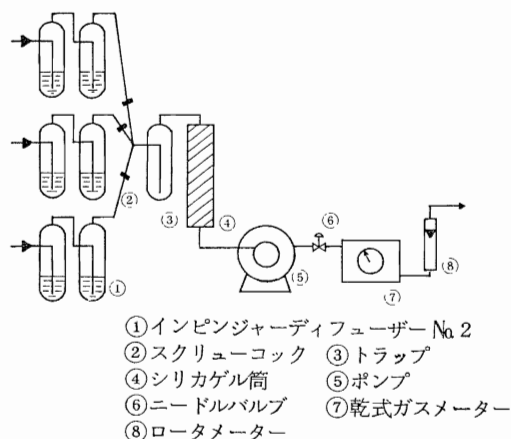


図1 試料捕集装置

### 2・4 試料調製方法

大気試料捕集後速やかに、6本のインピンジャーの捕集溶液を容量300mlの分液ロートに移し、四塩化炭素（和光純薬、精密分析用）25mlを加えて、2分間以上、激しく振とうし、静置した。四塩化炭素層を分離し、容量25mlのメスフラスコに移し、四塩化炭素で定容後、クデルナ・ダニッシュ濃縮器で0.5mlに濃縮した。

### 2・5 GC分析

GC分析条件を次に示す。

GC本体：島津 GC-7AG

カラム：1.5M ガラスカラム

充てん剤：2%シリコンOV-17 クロモソルブW(AW-DMCS)

カラム温度：245℃等温

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

検出器温度：260℃

キャリアガス：純窒素（B）

キャリアガス流量：40ml/min

空気流量：660ml/min

水素ガス流量：22ml/min

検出感度： $10^3 M\Omega \cdot 0.04 V$

試料導入量：2.8  $\mu l$

## 3 結果および考察

### 3・1 大気中のアルデヒド類の測定結果

観測点におけるホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの関係、ホルムアルデヒドとOxの関係およびアセトアルデヒドとOxの関係を図2、3、4に示した。

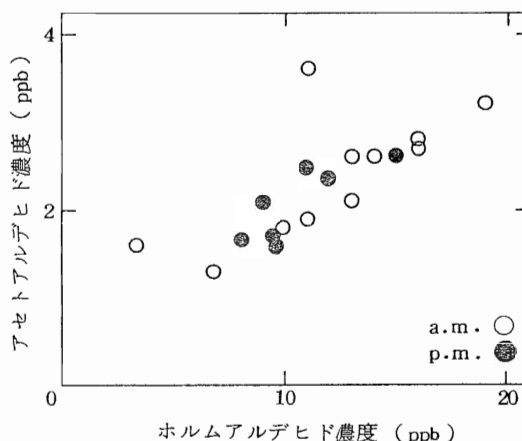


図2 ホルムアルデヒド濃度とアセトアルデヒド濃度の関係

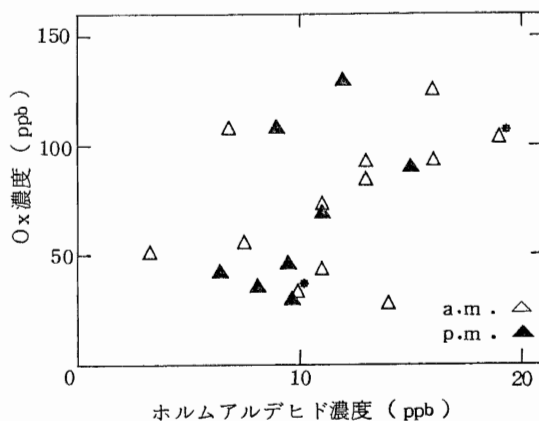


図3 ホルムアルデヒド濃度とOx濃度の関係  
 浦和常時監視局の値\*

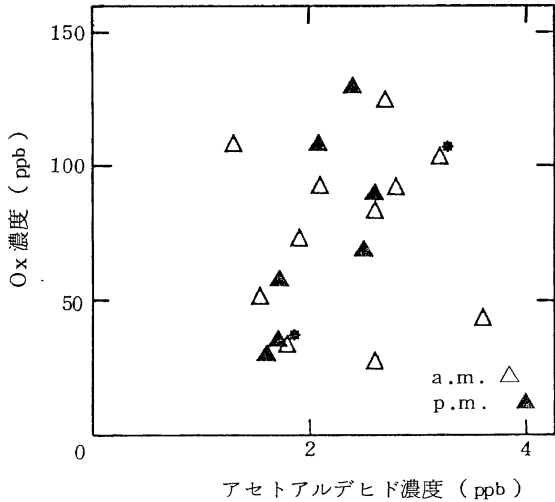


図4 アセトアルデヒド濃度とOx濃度の関係  
浦和常時監視局の値\*

図2からホルムアルデヒドの分布範囲は、3.3 ppbから19 ppbまでであり、アセトアルデヒドの分布範囲は、1.3 ppbから3.6 ppbまでであり、ホルムアルデヒドの濃度が高いときアセトアルデヒドの濃度も高く、ひとつの例外を除いて、ホルムアルデヒドの濃度はアセトアルデヒドの濃度の3倍以上の値となっており、観測時の大気中には、ホルムアルデヒドが圧倒的に多く存在していたことがわかる。

図3、4から、観測した気団のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、Oxの関係を見ると、アルデヒド類の濃度が高くても、Ox濃度は必ずしも高くなく、観測時点では、アルデヒド類とOxは無関係であるといえる。

アルデヒド類には、一次汚染質として大気中に排出されるものと、光化学反応により二次生成物として新たに付加されるもの<sup>6)</sup>と、反応の別経路で他の物質に変化し消費されているもの<sup>6)</sup>とがある。排出、付加、消費と複雑にからみあっているアルデヒド類の濃度は、光化学反応の進行の度合に応じて異なってくるであろうし、逆に、もしもアルデヒド類の濃度が等しかったとしても、光化学反応の進行状態が違っていれば、Ox濃度は異なっているであろう。したがって、測定したアルデヒド類の濃度は、それから後の、気団におけるOx濃度の変動に関連を持つであろうと考えられる。

### 3・2 流跡線図の作成

アルデヒド類を観測しているあいだに観測地点を通過した気団の1時間後の位置を、公害センター常時監視局の風向風速のデータを用いて追跡した。この1時間後の位置に最も近い常時監視局の風向風速のデータから、その気団の次の1時間後の位置を推定した。この方法を繰り返して、気団の位置を5時間後まで推定し、流跡線図を作成した。

観測日の午前中に観測した気団の流跡線図のうち、代表的なものを図5に示す。

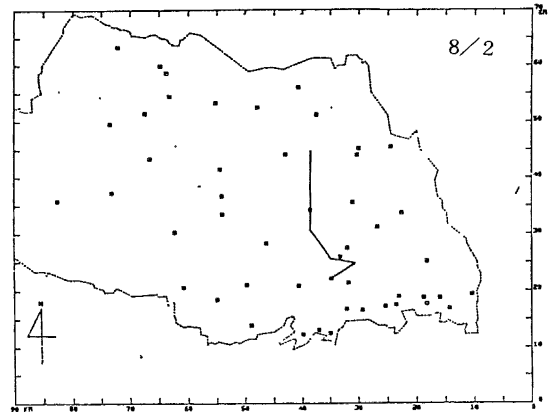
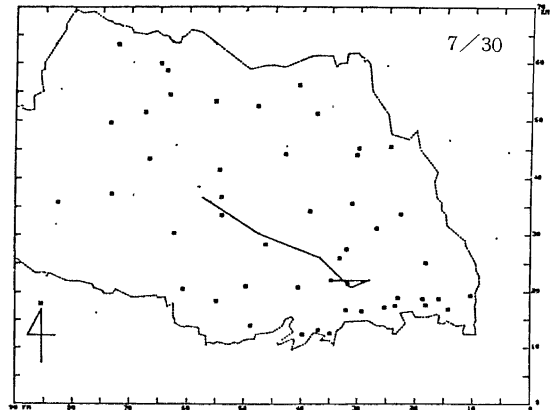


図5 流跡線図

流跡線図は、公害センターを出発して西方へ進むものと北方へ進むものの二つの型に分類でき、観測日をそれぞれの型にあてはめると次のようになる。

西方へ進む型 7月19日、25日、26日、30日、31日、  
8月1日

北方へ進む型 7月29日、8月2日、3日、5日、  
8月14日、15日

流跡線図で追跡した気団は、公害センター常時監視局を午前10時から11時のあいだに通過しているため、この進行方向の違いは当日の風系の違いを反映していると考えられる。つまり、西方へ進む型の日には、日中の11時から15時にかけて東風が卓越し、鹿島灘から海風が吹き込み、北方へ進む型の日には、南風が卓越し、相模湾から海風が吹き込んでいくといえる。

### 3・3 気団の推定Ox濃度の時間変化

アルデヒド類を観測した気団の1、2、3、4、5時間後のOx濃度を、流跡線図の作成のために風向風速のデータを得た常時監視局におけるOx濃度から推定し、この推定値から、気団のOx濃度の時間変化図を作成し、図6に示した。

図6から、Oxが最高濃度に到達するまでの時間は、2、3、4、5時間後の場合があり、一定になっていな

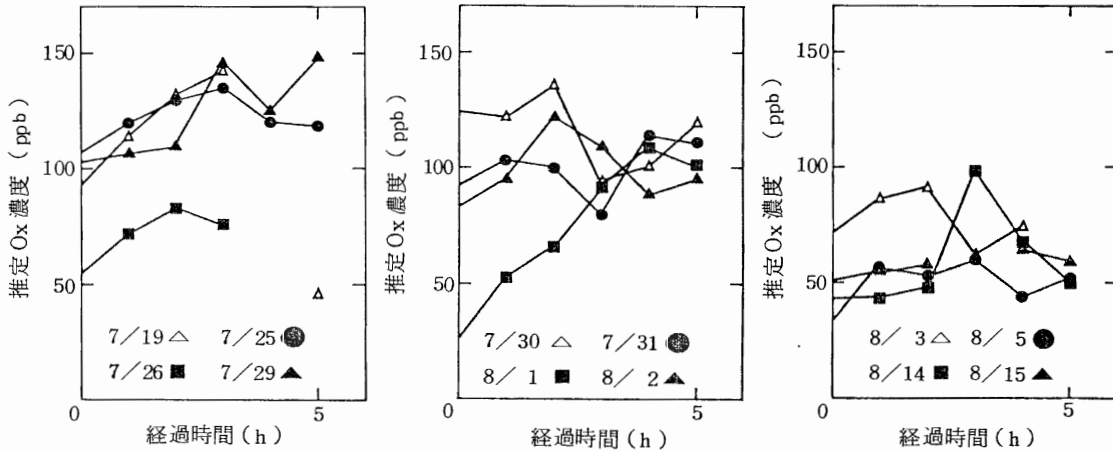


図6 推定Ox濃度の時間変化

いことがわかる。これは、気団の観測時における光化学反応の進行状態の違いによると思われる。

### 3・4 気団の推定Ox濃度の不確定性

観測した気団のOx濃度を推定する過程には、二重の不確定性が存在する。

まず、流跡線図の作成における不確定性がある。気団の1時間後の位置は始点局の風向風速データから求まる。さらに気団を追跡するには、この終点での風向風速データが必要となるが、終点の近くに局がなく、その周囲に複数の局が存在するとき、最近傍局のデータを推定値としているので、その値の不確定性はかなり大きいと覚悟しなければならない。そして、このことを繰り返すことにより、推定した終点の不確定性はさらに大きくなる。

つぎに、流跡線上の点でのOx濃度の推定における不確定性がある。Ox濃度の推定にも推定すべき点と

局の位置関係が問題となる。推定すべき点が、Ox濃度のかなり異なる二つの局のほぼ中間で、この両局は気団の進行方向と直交する位置関係のとき、相当な不確定性を覚悟したうえで、最近傍局のデータを推定値として採用するしかなくなる。

したがって、推定Ox濃度のうち、不確定性がきわめて大きいと判断されるものは、推定値を利用する際、考察の対象から除外しなければならない。

### 3・5 ホルムアルデヒドと推定Ox最高値

前項で吟味した不確定性要因が大きく働いていると考えられる推定Ox濃度は除外したうえで、ホルムアルデヒドと推定Ox最高値の関係を図7に示す。

図7から、観測時のホルムアルデヒドの濃度が高いほど、その気団の推定Ox最高値も大きくなっていることがわかる。また、観測時のホルムアルデヒド濃度が13 ppb以上のとき、推定Ox最高値は光化学スモ

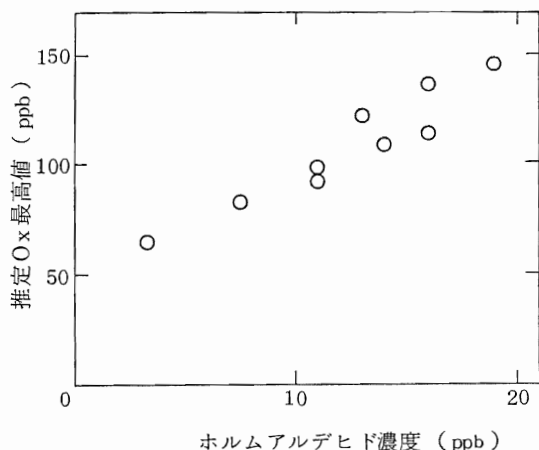


図7 ホルムアルデヒド濃度と推定Ox最高値の関係

ッグ注意報の発令基準である120 ppbを超過する可能性があるといえる。したがって、朝10時から11時にかけてのホルムアルデヒド濃度は、観測した気団のOx最高値を推定するための、一つの指標となりえると考えられ、アルデヒド類が光化学反応で果たす役割の重要性を示していると考えられる。

なお、アセトアルデヒドについてもホルムアルデヒドと同様の傾向が見られるが、ホルムアルデヒドの場合ほど、推定Ox最高値との間に明確な関係は見いだせなかった。

#### 4 おわりに

夏季におけるアルデヒド類の定点観測で、つぎのことがわかった。

- (1) ホルムアルデヒドは3.3 ppbから19 ppb、アセトアルデヒドは、1.3 ppbから3.6 ppbの範囲に分布していた。
- (2) ホルムアルデヒドの濃度が高いとき、アセトアルデヒドの濃度も高い。
- (3) 観測した範囲内では、アルデヒド濃度の高い気団の推定Ox最高値は大きく、特にこの関係はホルムアルデヒドに関して観察された。
- (4) ホルムアルデヒドの濃度は、その観測した気団のOx最高値を推定するための指標のひとつとなりえると考えられる。

最後に、本県の常時監視データの欠測を補ってくださった浦和市環境部の常時監視局担当の職員の皆様に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) R. L. Tanner, Z. Meng: Seasonal Variations in Ambient Atmospheric Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 723 (1984)
- 2) 埼玉県環境部: 大気汚染常時監視測定結果報告書 (昭和60年度), p.32, (1986)
- 3) 大野 勝弘, 早川 友邦: イミダゾリジン誘導体としての大気中アルデヒドの定量, *大気汚染学会誌*, **14**, 479 (1979)
- 4) E. R. Kennedy, R. H. Hill: Determination of Formaldehyde in Air as an Oxazolidine Derivative by Capillary Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **54**, 1739 (1982)
- 5) L. J. Papa, L. P. Turner: Chromatographic Determination of Carbonyl Compounds as Their 2,4-Dinitrophenylhydrazones, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 744 (1972)
- 6) 米国研究協議会編, 中島 泰知, 宗森 信 訳: 環境汚染物質の生体への影響 13 光化学オキシダント(上), p.26, 東京化学同人 (1981)