

## 沿岸都市域および内陸域における

## アルデヒド類の挙動\*

太田 正雄\*\*・鶴田 治雄\*\*

## 1. はじめに

アルデヒド類は生体に対し、強い刺激性を有するものが多く、特にホルムアルデヒドは環境大気中で塩化水素と反応し、発ガン物質のビスクロロメチルエーテルを生成<sup>1)</sup>することが知られている。また、アルデヒド類は、自動車、工場、事業場等で使用される化石燃料の不完全燃焼により発生し、さらに光化学反応による二次生成により大気中に存在する。

最近の調査<sup>2)</sup>によると、関東地方では、夏期の早朝、沿岸都市域の固定、移動発生源から排出された汚染物質が陸風により、東京湾、相模湾に運ばれ、さらに海上数 10 km まで輸送されたあと、その汚染物質が海風により、沿岸域に再び輸送されるケースが観測されている。さらに、気象条件によっては、光化学反応を起こしながら内陸に輸送され、関東北部においても高濃度の光化学オキシダントがみられることがある。

こうした光化学大気汚染への対策として、その原因物質である窒素酸化物や炭化水素等について、排出量の削減が進められているが、アルデヒドのような光化学反応に関与する物質を減少させることも一つの対策と思われる。

そこで本調査では、環境濃度が比較的高く、反応性および生成経路がそれぞれ異なるとされている 3 種類のアルデヒド、すなわちホルムアルデヒド（以下 HCHO と示す）、アセトアルデヒド（以下 CH<sub>3</sub>CHO と示す）、ブチルアルデヒド（以下 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CHO と示す）について、沿岸都市域（横浜、東京）、内陸域（高崎）における実態を把握するために調査を行ったので、その結果を報告する。なお、この調査は 1984 年に行われた、「内陸域における大気汚染の動態」観測班の共同調査の一部である。

## 2. 調 査

## 2・1 調査期間

1984 年 7 月 30 日 9 時から 8 月 4 日 9 時まで

## 2・2 調査場所

横浜市公害研究所（横浜市磯子区）  
東京都公害研究所（東京都千代田区）  
東武小学校（高崎市上大類）

## 2・3 調査方法

試料採取は、カートリッジ採取法により行い、試料採取用カートリッジは桑田ら<sup>3)</sup>の方法に準じて作製した。すなわち、SEP-PAK C<sub>18</sub> カートリッジに、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.2%—リン酸 0.5 v/v%/アセトニトリル溶液を 2 ml 流下させ、N<sub>2</sub> 気流により余分なアセトニトリル溶液を押し出したのち、減圧下で N<sub>2</sub> 気流を流しながらカートリッジを乾燥させた。試料の採取はカートリッジに、約 1 l/min 程度の流速で約 3 時間、環境大気を通気させたものを 1 試料とし、1 日 8 個の試料を得た。

## 2・4 分析方法

SEP-PAK C<sub>18</sub> カートリッジにアセトニトリルを 2 ml 以上流下させ、全容を 3 ml に定容し、高速液体クロマトグラフィー紫外線吸光光度計による分離、定量は表 1 に示す条件で行い、HCHO、CH<sub>3</sub>CHO、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CHO (n, iso 混合) の 3 種類のアルデヒドについて定量分析を行った。

表 1 HPLC 運転条件

固定相	Develosil ODS (4.6mmφ×25cm, 5μm)		
移動相	時 間 (%)	アセトニトリル (%)	水 (%)
	0	55	45
	10	55	45
	10.1	70	30GE
	18.1	100	0
流 量	1.0ml/min		
温 度	室温		
検出器	uv : 365nm		

\* Behavior of Aldehydes in Kanto Area

\*\* Masao OHTA, Haruo TSURUTA（横浜市公害研究所）Yokohama Environmental Research Institute

表2 横浜, 東京, 高崎における R-CHO 測定結果 (1984)

測定地点	HCHO			CH <sub>3</sub> CHO			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
横浜	14.4	4.33	7.78	8.76	2.10	3.43	6.24	1.13	3.02
東京	45.8	2.62	15.9	25.2	nd	8.16	5.85	1.49	3.35
高崎	15.3	3.40	9.79	13.4	3.14	7.88	23.9	nd	8.06

(単位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

## 3. 結果および考察

アルデヒド類および本調査に付随して行った CO, Ox, O<sub>3</sub> 等の測定・観測結果を表2・図1~6に示す。アルデヒド類の測定値は3時間値, CO, O<sub>3</sub>, Ox は自

動測定機による1時間平均値, また炭化水素はアルデヒド測定前後の瞬時値を平均した値で示した。また, 昼間値は6時~18時までの時間帯, 夜間値は18時~翌6時までの時間帯とした。

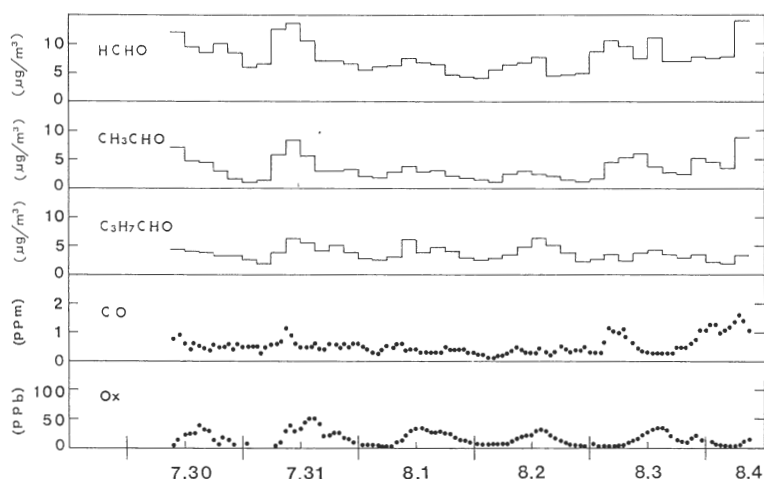


図1 横浜における R-CHO, CO, Ox の経日変化 (1984)

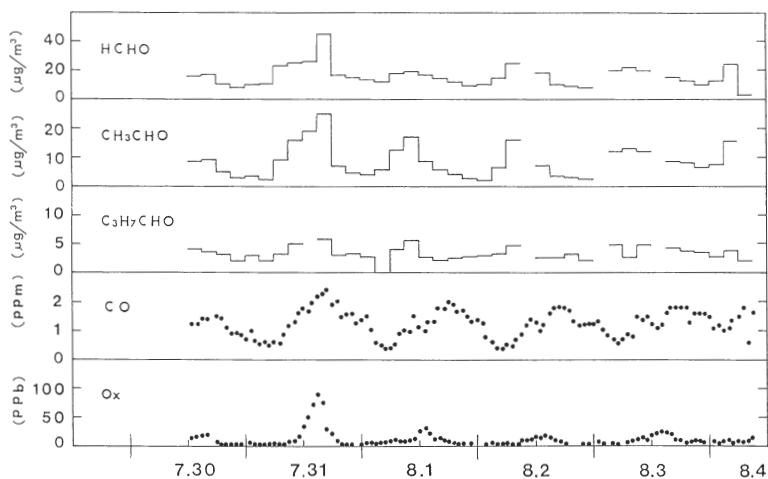


図2 東京における R-CHO, CO, Ox の経日変化 (1984)

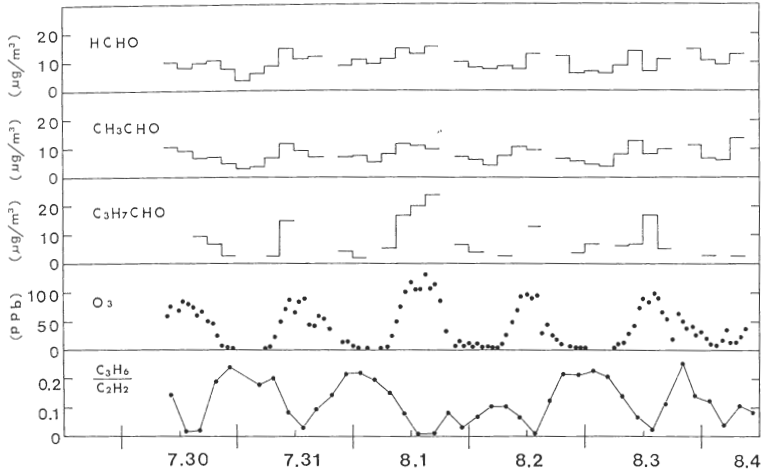


図3 高崎におけるR-CHO, O<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の経日変化(1984)

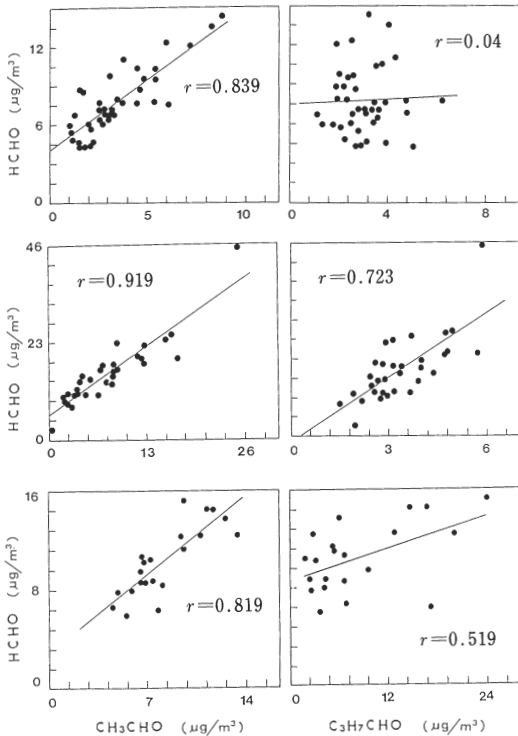


図4 横浜, 東京, 高崎におけるHCHOとCH<sub>3</sub>CHO, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOとの相関

### 3・1 各地域におけるアルデヒド濃度

3測定点におけるアルデヒド類, CO, O<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の測定結果を図1~3および表2に示す。各地域ともアルデヒド類は日中12時前後に最高値, 夜間に最低値となる周期的な日変動を示した。沿岸都市域ではC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOのピークがO<sub>x</sub>より1~3時間早く

現われる傾向を示しているが, 内陸域ではC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOとO<sub>3</sub>は同じ挙動を示していた。また, 3種類のアルデヒド類は図4に示すように, 各地域ともHCHOとCH<sub>3</sub>CHOは大気中濃度が相互に強い関係がみられるが, HCHOとC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOとの間にはそれほど相関はみられなかった。

アルデヒド類の構成を平均値でみると, 横浜, 東京はHCHO>CH<sub>3</sub>CHO>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOの順に濃度が高かった。また, 高崎については欠測も多いため同列には比較できないが, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOの濃度が比較的高いのが特徴的でCH<sub>3</sub>CHOと順位が逆になっている。

また, 地域別にみると, HCHO, CH<sub>3</sub>CHOは東京が高い濃度であり, 同じ沿岸域にある横浜とくらべ, HCHOは2.1倍, CH<sub>3</sub>CHOは2.4倍の濃度を示している。

これは, 東京におけるCO濃度が横浜のおよそ2倍になっていること, および自動車が大きな発生源となっているHCHO<sup>4)</sup>の, アルデヒド中に占める比率が横浜の55%, 高崎の38%にくらべ, 東京が58%とやや高い比率にあることから, HCHO濃度が高い理由として, 自動車が大きく関与していることがうかがわれる。

なお, アルデヒド類に占めるHCHOの比率が50%前後という結果は, Grosjeanが行った都市大気における測定結果<sup>5)</sup>とも一致している。

### 3・2 アルデヒド類の大気中における輸送

沿岸都市域において発生した汚染物質が, 陸風と海風的作用によって, 光化学反応を起こしつつ, 最終的には関東北部に輸送されることは, すでに鶴田ら<sup>6)</sup>がモデル化しているが, このモデルに基づいてアルデヒ

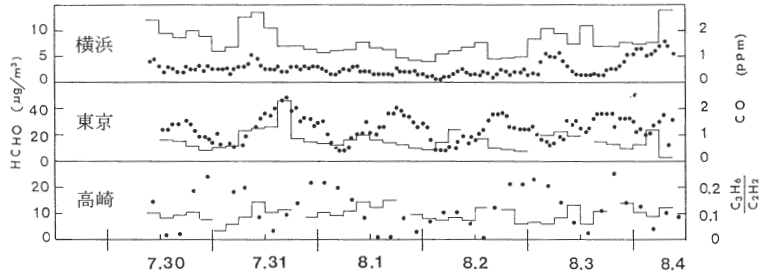


図5 地域別（横浜，東京，高崎）HCHO，CO，C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の経日変化（1984）

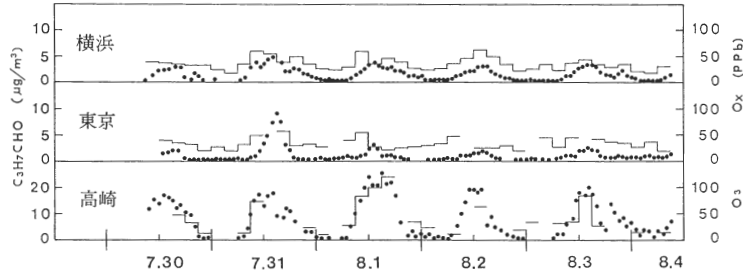


図6 地域別（横浜，東京，高崎）C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO，O<sub>3</sub>，Oxの経日変化（1984）

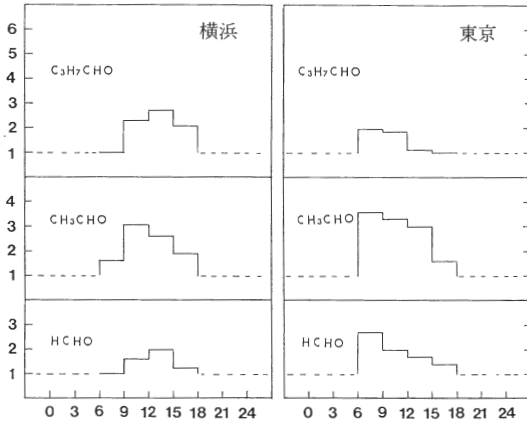


図7 横浜，東京における (R-CHO/CO)<sub>日中</sub> / (R-CHO/CO)<sub>夜間の最小値</sub> の経時変化

ド類の広域大気輸送について検討を行った。

図5，6は図1～3を書き直したものであるが，7月31日～8月1日について注目してみると，横浜が7月31日午前9時から正午の時間帯にHCHO 13.6 µg/m<sup>3</sup>，C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO 6.15 µg/m<sup>3</sup>と調査期間中の最高値に近い値を示し，ついで東京が15時から18時間帯にHCHO 45.8 µg/m<sup>3</sup>，C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO 5.85 µg/m<sup>3</sup>と調査期間中の最高値をそれぞれ出している。この日はオキシダント濃度も高く，東京，千葉，埼玉で光化学注意報が発令され，横浜では15時に最高50 ppb，東京では15時に最高の90 ppbを示した。これらの汚染物質は，鶴田ら<sup>9)</sup>の解析によると，翌日の午前中に高崎付近に

到達し，8月1日は高崎においてO<sub>3</sub>濃度130 ppb（午前中），HCHO濃度14.5 µg/m<sup>3</sup>，C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO 16.8 µg/m<sup>3</sup>，また，午後3時頃には，さらに，沿岸都市域からの輸送も加わって，O<sub>3</sub>濃度が上昇するとともに，HCHOが15.3 µg/m<sup>3</sup>，C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOが23.9 µg/m<sup>3</sup>と最高値を示した。

この値を高崎における前日（7月31日）の最高値と比較すると，HCHOは1.1倍（期間平均濃度では約1.6倍），C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOは1.6倍（期間平均濃度では約3倍）それぞれ上昇し，期間中の最高濃度となっている。この濃度は，沿岸都市域において発生した汚染物質の一つであるHCHOが主に変質分解しながら，またC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOは二次的に生成増加しながら，南風によって関東北部に運ばれてくる結果であると推定される。

### 3・3 二次生成の割合

各地域とも，アルデヒド類の濃度は図1～3に示すように，ピークは日中に現われているが，アルデヒド類は二次生成の割合が高いものほど日中（特に午後）と夜間の濃度差が大きいいとされている<sup>7)</sup>。そこで二次生成の割合をみるため，昼間の時間帯の各R-CHO濃度を，その時間帯のCO濃度平均値（高崎についてはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）で除し，さらに夜間のR-CHO/CO（またはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）の最小値で除したものを図7および図8に示す。ここで夜間のアルデヒド濃度をCO濃度（高崎についてはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）で除したものの最小値をその地域の一次生成比とすれば，

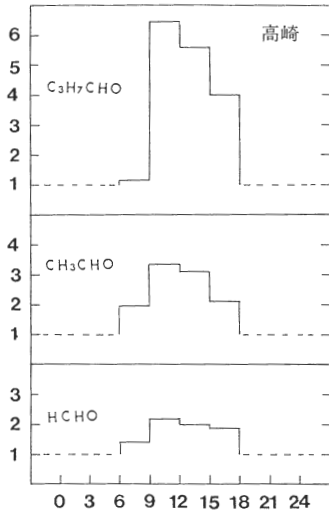


図8 高崎における  $(R-BHO/C_2H_2/C_2H_2)_{\text{日中}} / (R-CHO/C_2H_2)$  夜間の最小値の経時変化

$$\frac{(R-CHO/CO)_{\text{日中}} - (R-CHO/CO)_{\text{夜間の最小値}}}{(R-CHO/CO)_{\text{日中}}}$$

は各アルデヒド類の全量に占める二次生成量の割合、すなわち二次生成率となるが、この計算によると、日中の HCHO は横浜では最大 49% 平均 26%、東京では最大 63% 平均 45%、高崎では最大 55% 平均 45% であった。また、CH<sub>3</sub>CHO については、横浜では最大 67% 平均 53%、東京では最大 72% 平均 62%、高崎では最大 70% 平均 60% であった。さらに、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO については横浜では最大 63% 平均 43%、東京では最大 48% 平均 26%、高崎では最大 84% 平均 64% であった。とくに高崎における C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO の二次生成が平均で横浜の 1.4 倍、東京の 2.5 倍と大きいことが特徴的である。

また、高崎におけるアルデヒド類と O<sub>3</sub> との関係を、図 9 に示す。アルデヒド各成分と O<sub>3</sub> の相関は、二次生成率の大きさと同じ傾向を示し、とくに C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO と O<sub>3</sub> の関係は、回帰直線の切片も小さく、相関係数  $r = 0.89$ 、1% 危険率で有意であったことから、ここで示した二次生成寄与率の仮定は、妥当性があると思わ

れる。

#### 4. まとめ

1984 年夏、沿岸都市域の横浜、東京および内陸域の高崎の 3 地点において、3 種類のアルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）について、他の汚染物質とともに測定し、以下のことがわかった。

1) アルデヒド類は各地域とも、日中の 12 時前後に最高値、夜間に最低値となる周期的な日変動を示した。

2) アルデヒド類の挙動を検討したところ、各地域とも 3 時間を単位とする測定条件下ではホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは類似した挙動を示したが、ブチルアルデヒドとは異なる挙動を示した。

3) アルデヒド類の期間平均濃度は、沿岸域ではホルムアルデヒド > アセトアルデヒド > ブチルアルデヒド、内陸域ではホルムアルデヒド > ブチルアルデヒド > アセトアルデヒドの順となり、地域によりその傾向は異なっていた。また、3 種類のアルデヒドの和に占めるホルムアルデヒドの平均比率は、横浜・東京 55 ~ 58%、高崎 38% を示し、夜間値（18 時 ~ 6 時） > 昼間値（6 時 ~ 18 時）であった。

4) 日中のアルデヒド類中に占める二次生成の比率を期間平均値を用いて推定したところ、横浜はホルムアルデヒド：26%、アセトアルデヒド：53%、ブチルアルデヒド：43%、東京はホルムアルデヒド：45%、アセトアルデヒド：62%、ブチルアルデヒド：26%、高崎はホルムアルデヒド：45%、アセトアルデヒド：60%、ブチルアルデヒド：64% となり、二次生成量はかなり高い割合で存在することが推定された。

謝 辞

文部省環境科学特別研究「内陸域における大気汚染の動態」観測班のデータを利用した。

#### —引用文献—

- 1) C. C. Yao and G. C. Miller: Research Study on Bis (chl-

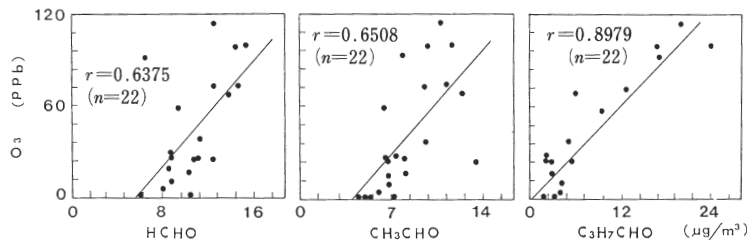


図9 高崎における O<sub>3</sub> と HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO の相関

- orometyl) Ether Formation and Detection in Selected Work Environments, DHEW (NIOSH) Publication No. 79-118, Cincinnati, Ohio, 1979.
- 2) 横浜市公害研究所：南関東地域における光化学大気汚染に関する総合調査報告書，公害研資料 No. 47, 1983.
  - 3) K. Kuwata, M. Uebori, H. Yamasaki and Y. Kuge :Determination of Aliphatic Aldehydes in Air by Liquid Chromatography, *Anal. Chem.* Vol. 55, pp. 2013-2016, 1983.
  - 4) 太田正雄，渡辺善徳：ディーゼル車から排出される有害物質の排出濃度及び排出係数，横浜市公害研究所報，No. 7, pp. 39-43, 1982.
  - 5) D. Grosjean: Formaldehyde and Other Carbonyls in Los Angeles Ambient Air, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 16, pp. 254-262, 1982.
  - 6) 鶴田治雄：沿岸都市域から内陸域への大気汚染物質の輸送および変質過程(Ⅲ)―佐久盆地への光化学汚染気塊の長距離輸送過程のモデル化―第26回大気汚染学会講演要旨集, 445, 1,85.
  - 7) 坂本和彦，原誠志，大塚壮一，岩本一星，八巻直臣：大気中アルデヒド類の測定：一次排出と二次生成：第25回大気汚染学会講演要旨集, 633, 1984.