

大気中のPANとホルムアルデヒドの変動について

早 福 正 孝 石 井 康 一 郎 泉 川 碩 雄
宇 田 川 満 栗 田 恵 子 小 林 温 子
茅 島 正 資 石 黒 辰 吉

1 はじめに

光化学反応生成物としての大気中のPAN（パーオキシアセチルナイトレート）についてはStephensら¹⁾が報告して以来、いくつかの報文がある。しかしながらスモッグチャンバーによる室内実験や他の大気汚染物質に比べて大気中のPANの挙動についての報告例は非常に少ない。泉川ら²⁾は大気中の窒素酸化物、炭化水素とPANの関係について、Nieboerら³⁾は大気中のPANとオゾンや気象との関係について述べている。とくにNieboerらは光化学大気汚染生成物質の長距離移流の研究のためにPANのデータを活用することの有用性を説いている。

一方、大気中のホルムアルデヒドは発生源から一次汚染物質として排出されるもののほかに、光化学反応による二次汚染物質として生成されるものがある。都市におけるホルムアルデヒドの濃度変動については10年以上も定点測定を継続してきた報告⁴⁾がある。ホルムアルデヒドはPANに比べると測定報告例は非常に多い。大気中のホルムアルデヒドとオキシダントおよび眼刺激との関係については当研究所でも既に報告している⁵⁾。

本報告は当所が従来から行っている光化学スモッグの一連の調査研究のひとつである野外調査のうち、昭和53、54年度に都内3カ所で実施した内容から、光化学二次汚染物質のPANとホルムアルデヒドに関して検討を加えたものである。とくにPANについては当所で測定している51～54年度の4カ年のデータを取り扱っている。さらに光化学大気汚染二次生成物質の中でもオゾンに比べ安定な物質であるPANを利用して、一次汚染物質と二次汚染物質の複合された形のホルムアルデヒドに対して光化学反応による影響度を算出する試みを行ったものである。

2 調査場所および調査期間

詳細は本年報別稿⁶⁾に述べてあるのでここでは概略を示す。地域特性をみるため次の場所で行った。

都心商業市街地域（53、54年度）：東京都公害研究所（千代田区有楽町）：以下、公害研という。

工業地帯隣接地域（53、54年度）：都立大田高等職業訓練校（大田区本羽田）：以下、大田という。

郊外地域（53年度）：都立蚕業試験所内多摩公害事務所分析室（立川市柴崎町）：以下、立川という。

（54年度）：多摩総合測定室（多摩市多摩団地内）：以下、多摩という。

調査期間は53年度は各シーズン約2週間づつ、54年度は夏季および冬季の2シーズン約3週間づつ行った。PANについては公害研では51年度から54年度までの4年間の連続測定、53年度の大田、立川については53年7月から10月までの4カ月間の連続測定である。

3 測定方法

① PANの測定はECD（Ni⁶³、10mCi）付プロセスガスクロマトグラフ（Yanaco GPH-10A）で行った。カラムは5%PEG/Chromosorb W（AW）DMCS（60～80 mesh）を充てんしたφ3×450mmのテフロンカラムである。測定器の校正は次の方法で行った。亜硝酸エチル（Mallinckrodt製）と酸素の混合ガスを紫外線照射して反応させて合成したPANを精製した⁷⁾。濃度は赤外分光光度計で波長8.6μにおける吸光度から求めた（吸光度係数14.3）⁸⁾。この高濃度のPANをテドラーバッグに入れ清浄空気で段階

的に希釈し測定器の検量線を作成した。PANの分析は分析温度の影響を受けるためPAN濃度/PANのガスクロマトグラム上のピーク高さ/分析温度の3因子を含む検量線を作成し、分析温度が大きく変化した場合、この検量線からPAN濃度を求めた。図1にPANの検量線を示す。PANの分析温度はPANの熱分解と流出速度および室温の影響等のかねあいから、30℃に設定した。分析温度が炭化水素等のガスクロマトグラフによる分析温度に比べ非常に低いため室温の影響を受けやすい。室温の影響を少なくするため、サンプリングバルブ、カラム、検出器を恒温水槽中に置いた。キャリアガスはN₂=35ml/minである。

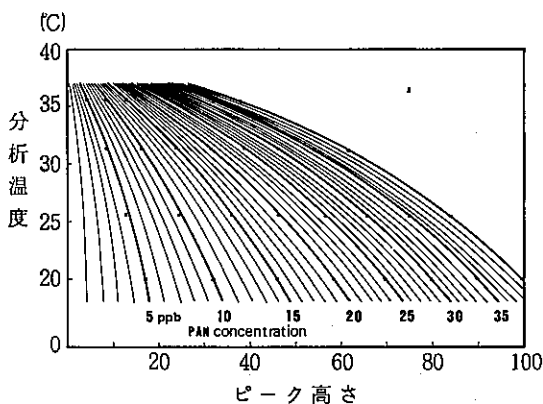


図1 PANの検量線

PANの測定は20分サイクルで1時間に3回(瞬間値)行う。1時間値はこの3回の瞬間値を相加平均した値である。2回の場合は2回の平均値、1回のみ測定はその瞬間値をその時間の代表値とした。公害研屋上外気の4年間の測定結果では、1回のみ測定は測定した全時間数に対して約0.4%であった。

② ホルムアルデヒドはインピンジャー付連続自動採取装置(32点サンプラー)で採気した。採気は吸収液10mlに1ℓ/minの吸引速度で2時間行った。多くの検体試料を分析するため分析装置の容易さと感度のよさから分析方法にはMBTH法(3-メチルー2-ベンゾチアゾロンヒドラゾン法)を採用し、解析はホルムアルデヒドとして取り扱った。

4 結果と考察

(1) PAN

51~54年度の4年間の公害研におけるPAN濃度の月別経年変化および月間最高濃度を表1に示す。

表1 大気中のPAN濃度の月別経年変化と月間最高濃度(公害研究所屋上外気)

		単位 ppb												
年度	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	通年
51	平均	1.6	1.3	0.9	0.8	0.8	1.0	(3.6)	(1.4)	1.1	0.6	0.9	1.0	1.2
	最高	15	10	13	15	13	15	22	12	12	4	7	12	22
52	平均	1.1	0.8	0.3	(0.4)	0.2	0.2	0.6	0.5	0.5	(0.4)	0.3	0.7	0.5
	最高	8	7	4	7	7	4	11	7	5	5	3	3	11
53	平均	0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	0.4	0.8	0.8	0.9	0.4	0.3	0.4	0.5
	最高	6	10	6	4	7	10	9	8	7	4	4	3	10
54	平均	0.4	0.7	0.5	0.6	0.3	0.1	(0.4)	0.3	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4
	最高	4	8	10	7	8	4	7	3	5	4	3	4	10

(注) ()内の数値は月の測定時間数が1/3以下のときで、参考平均値として載せた。

4年間の平均測定率は60%である。年平均値の変動は52年度以降ほぼ横ばい状態となっている。1976年10月8日13時にこの4年間の最高濃度が検出された。1時間平均値で22ppb、瞬間値で23ppbであった。当日は都内の東部、中部、西部地域に光化学スモッグ注意報が13:10~16:10の間発令されており、当研究所の該当地域である東部地域では0.16ppm(荒川総合測定室)のオキシダント濃度であった⁹⁾。このPANの濃度は1973年7月13日13時に当研究所で測定した1時間平均値24.5ppb(瞬間値31.2ppb)²⁾に匹敵する濃度である。5ppb以上の「高濃度」のPANの出現について検討をしてみる。「高濃度」という表現の是非は議論の余地のあるところだが、5ppb以上のPANの4年間に検出された測定時間数の全測定時間数に対する割合は1.95%と出現率は低く、しかも5ppb以上のPANが出現するときはSmoggyな日が多いことから、5ppb以上の濃度をここでは「高濃度」とした。5ppb以上のPANの発生日数の月別経年変化および測定稼働日数を表2に示し、各月の平均出現割合を図2に示した。これらの結果からみると紫外線量の少ない冬季は非常に出現が少なく、光化学スモッグシーズンに多いのは当然であるが、秋から冬にかけてもかなり出現している。この場合の気象条件

表2 5ppb以上のPANの検出された日数と測定稼働日数

年度	月												合計	測定稼働日数
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3		
51	9	11	9	9	10	6	18	5	5	0	2	4	88	341
52	5	4	0	3	1	0	4	1	1	1	0	0	20	340
53	2	6	2	0	9	4	3	7	3	0	0	0	36	342
54	0	4	4	6	3	0	3	0	2	0	0	0	22	356
合計	16	25	15	18	23	10	28	13	11	1	2	0	166	
測定稼働日数	111	119	110	119	122	118	120	114	120	112	101	113		1379

表3 5ppb以上のPANの検出された日の平均出現持続時間

年度	月												平均
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
51	3.6	2.9	2.9	3.4	3.2	4.3	5.7	3.0	3.6	0	4.5	4.8	3.8
52	1.8	2.8	0	2.0	1.0	0	4.0	3.0	1.0	1.0	0	0	2.1
53	1.0	3.5	1.5	0	1.7	2.3	3.3	2.4	5.7	0	0	0	2.7
54	0	2.8	2.8	3.2	1.7	0	4.3	0	2.0	0	0	0	2.8
平均	2.1	3.0	2.4	2.9	1.9	3.3	4.3	2.8	3.1	1.0	4.5	4.8	3.0

平均値は5ppb以上のPANが検出されない月を除外した相加平均

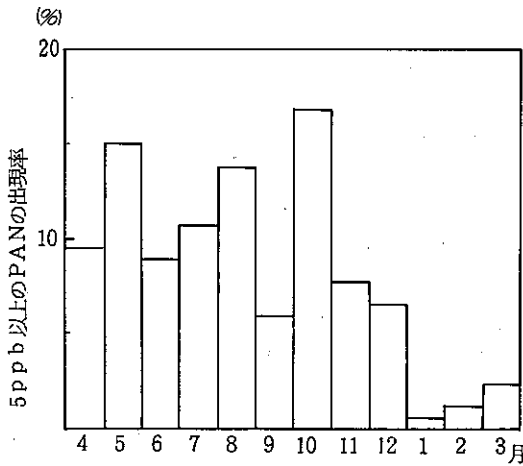


図2 5ppb以上のPANの月別出現割合 (51~54年度平均)

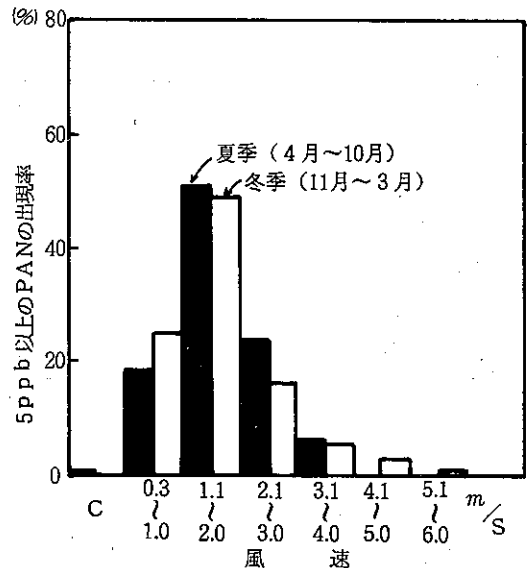


図3 5ppb以上のPANの出現と風速の関係 (51~54年度)

は概して小春日和のおだやかな日である。これを裏づけるものとして、5ppb以上の「高濃度」のPANの出現した日の出現持続時間の平均値(表3)をみると、4年間の総平均では3時間となっているが、秋~冬季は他の季節に比べて持続時間が若干長くなっている現象がみられる。これは前述のように高濃度の日は概して大気が安定しているためである。

5ppb以上のPANの出現と風速の関係を夏季(光化学スモッグの発生しやすい4~10月を夏季とした)と冬季(11~3月)とに分けて風速階級別高濃度PAN出現頻度をみると図3のようになる。夏季も冬季も2m/s以下の弱風のときは「高濃度」PAN出現のうちの約7割を占めている。

5ppb以上のPANの出現と風向の関係を同様に夏季と冬季とに分けて風速別高濃度PAN出現頻度でみると図4のようになる。夏季はSSEないしS風向、冬季はNないしNNWおよび夏季と同様にSSEないしS風向のときに「高濃度」PANが出現することが多い。図4をみるとPANが一次汚染質のようにN、S方向に発生源があるかのような観を呈している。そこで比較のために当研究所屋上の4年間の風向頻度を同様に夏季と冬季とに分けてみると図5のようになる。当研究所屋上の4年間の卓越風向は夏季はNおよびSないしSSE、冬季はNないしNNWの風向である。

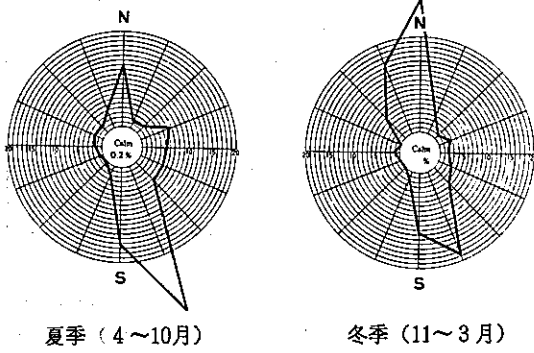


図4 5ppb以上のPANが検出されたときの風向(51~54年度)

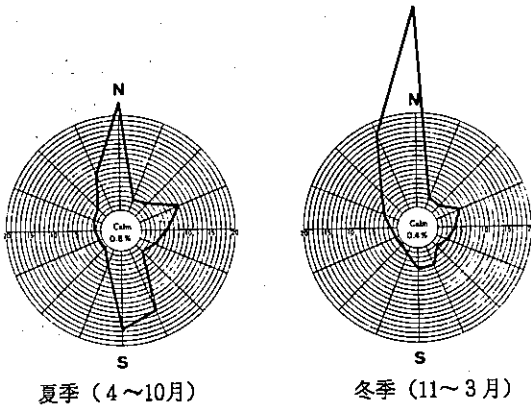


図5 都公害研究所屋上の風向(51~54年度)

つまり夏季は海陸風、冬季は季節風の影響を強く受け場所である。次に5ppb以上のPANが検出された風向別時間数に対する風向別総時間数の割合を図6に示す。夏季はSEないしSSE、冬季はSSEの風向一夏季も冬季も南成分の風の成分の風のときに「高濃度」のPANが出現しやすいことがわかる。これは汚染物質が海風の上陸に伴ない反応をしながら次第にオキシダントの濃度を高めていく現象に照合している。

以上は5ppb以上の「高濃度」のPANについてであるが、次に53~54年度の調査から、地域別のPANと風速との関係をもてみる。図7に地域別のPANと風速の関係を示す。この場合5ppb以上の濃度ではなくPANが検出された(1ppb以上)全データを

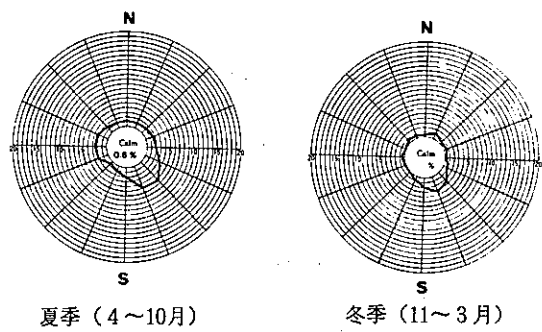


図6 5ppb以上の風向別PAN出現率

$$\left(\frac{\text{風向別5ppb以上PAN出現数}}{\text{風向別観測総回数}} \times 100 \right)$$

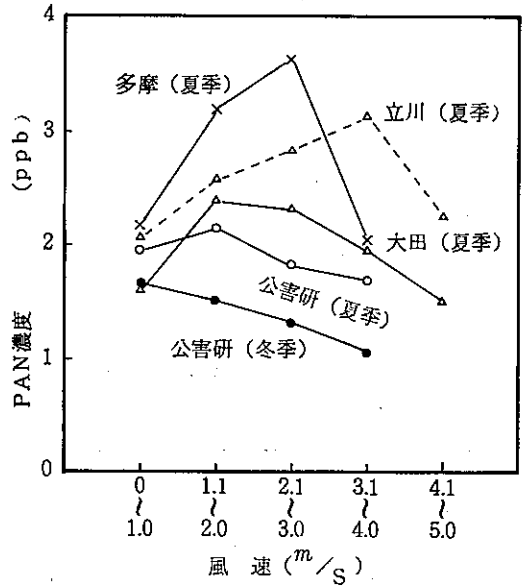


図7 PANと風速の関係

用いている。冬季については立川、多摩は測定しておらず、大田は測定日数が少なくPANの検出例が少なかったため除外し、公害研の1979年12月から1980年2月の3カ月のデータを用いた。夏季はある風速の段階のところまで風速の増加とともに生成濃度が高まる傾向を示している。これはオキシダントの過去の調査結果と同じ傾向である^{10),11)}。しかしながら、Nieboerら³⁾の結果によるとPAN濃度は風速の増加とともに減少していく傾向を示しており、筆者らの結果と異なっているが、

冬季の公害研の結果はNieboerらのパターンと同じである（Nieboerらの結果は夏季のみ扱っている。）オキシダントの場合のある風速でピークをもつパターンについて森口ら¹¹⁾はこの現象に地域差（PANについても地域差が認められる）のあることから判断すると日射量の影響よりも移流してきた汚染気団の寄与によるものの方が大きいと推定している（夏季データの結果からのみ）。この推定はほぼ首肯できるが、夏季と冬季のパターンの違いは冬季が夏季より紫外線量の低さからくるPANの生成速度が低いと風希釈効果の方が強く作用しているものと思われる。

(2) ホルムアルデヒド

各調査地点のホルムアルデヒドの調査期間中の平均濃度を表4に示す。PANとの関連をみるため表4にホルムアルデヒドの測定時に対応させたPAN濃度の平均値を載せた。ホルムアルデヒドが欠測のときはPANも欠測扱いして平均濃度を算出した。また20ppb以上の「高濃度」のホルムアルデヒドの出現回数を表5に示す。これらの結果から多摩は他地域に比べ高濃度のホルムアルデヒドの出現回数は少なく、汚染レベルも低い。立川は公害研、大田に比べるとやや汚染レベルは低い、それでも季節によって他地域より高濃度になることがある。

表4 地域別のホルムアルデヒドとPANの濃度および濃度比

		単位 ppb					
		78.5~6月	7月	10~11月	79.1~2月	6~7月	11~12月
公害研	T-CHO	6.9	9.1	19.4	10.6	7.6	10.5
	PAN	0.33	0.42	0.85	0.29	0.49	0.27
	T-CHO/PAN	20.9(5.1)	21.7(5.3)	22.8(5.6)	36.6(8.9)	15.5(3.8)	38.9(9.5)
大田	T-CHO	9.2	11.7	9.2	6.4	9.3	9.8
	PAN	—	0.46	1.23	0.08	0.25	0.11
	T-CHO/PAN	—	25.4(6.2)	7.5(1.8)	80.0(19.5)	37.2(9.1)	89.8(21.7)
立川 多摩	T-CHO	10.1	9.0	7.9	6.5	5.6	6.0
	PAN	—	0.49	0.71	—	1.43	—
	T-CHO/PAN	—	18.4(4.5)	11.1(2.7)	—	3.9(1.0)	—

(注) 78.5~79.2月：立川
79.6~7, 11~12月：多摩
()内の数値はT-CHO/PAN比を4.1で除した値

表5 20ppb以上のホルムアルデヒドの発生回数

	78.5~6月	7月	10~11月	79.1~2月	6~7月	11~12月
公害研	2	11	53	5	4	18
大田	2	17	11	2	5	12
立川・多摩	6	8	2	0	0	3

一次汚染物質としてのホルムアルデヒドと光化学反応生成物質としてのホルムアルデヒドの関係はClevelandら¹²⁾が日変動や月変動パターン等からの解析から考察を加えている。この双方のホルムアルデヒドの量的関係が明らかになると大気汚染現象の機構はさらに詳しく解明されることだろうが、実際にこの関係を見つけて出すことは非常に難しい。双方の絶対的寄与率（あるいは絶対濃度）を求めることは難しいが、その地域の一次汚染物質（あるいは光化学反応生成物質）としてのホルムアルデヒドの相対的な発生強度を次の方法で推定してみた。光化学反応生成物質でかつオゾンに比べて安定な物質であるPANと、一次汚染物質でもあり光化学反応生成物質でもあるホルムアルデヒドを比較することにより、その地域のホルムアルデヒドの相対的発生強度を算定する。表4にホルムアルデヒドとPANの調査期間中の平均濃度比（T-CHO/PAN比）を示す。一方、筆者ら¹³⁾が行った環境大気照射実験結果からのT-CHO/PAN比を算出すると平均4.1（n=32）、最高8.4、最低0.4である。この平均値の4.1という数値の妥当性はまだ検討を要するが、スモッグチャンバー実験結果のホルムアルデヒドもPANも光化学反応生成物質であり、その両者の比は光化学反応生成物質のみの比率を示すことになる。そこで実験結果の平均値4.1で大気中のT-CHO/PAN比を除すと1に近い数値を示す地域ほど光化学反応の寄与が大きく、逆に1より大きくなるに従い光化学反応以外のホルムアルデヒドの寄与が大きいと考えられる。

表4の結果から推定すると、冬季の多摩、立川の場合はわからないが公害研、大田の場合、かなり一次汚染物質としてのホルムアルデヒドの寄与が大きいと思われる。公害研のホルムアルデヒドは年間を通して近傍の道路からの影響が大きいが夏季は冬季に比べ光化学反応の寄与も認められる。大田は近隣の工業地帯や

飛行場、道路等からの一次汚染質の影響を強く受けていると思われる。郊外、とくに多摩の夏季ホルムアルデヒドは発生源状態からみても大部分光化学反応生成物と思われる。立川は近くの道路の影響が少し見られるが、都心に比べると光化学反応による面が強いと推定される。

PANと風速の関係と同様にホルムアルデヒドと風速の関係をみると図8-1、-2のようになる。立川が他地点に比べややバラツキが多いが、傾向は他地点と同じとみてさしつかえないだろう。PANの場合とパターンは類似しているが、夏季はPANの場合ほどパターンが整っていない。これは一次汚染物質のホルムアルデヒドと光化学反応生成物質としてのホルムアルデヒドの複合による「乱れ」を示しているものと思われる。既述のごとく多摩の夏季ホルムアルデヒドは大部分光化学反応生成物質と推定されるが、それは図8-1の多摩のパターンにもよく表われている。光化学反応生成物質のみのPANの場合のパターン(図7)と類似している。冬季の場合は、既述のごとく、かなり一次汚染質のホルムアルデヒドと推定されるこ

とから、一般的な拡散式による濃度は風速の逆数で作用されるという関係に似たパターンを示している。

これらの考察からみて、ホルムアルデヒドとPANの比較から相対的なホルムアルデヒドの発生強度を求める方法は細かい部分(例えば個々の日によるバラツキ)では問題はあるにしても、その地域の汚染のマクロ的傾向をとらえるには妥当と思われる。

5 ま と め

① 当公害研究所屋上の外気を採取し、1976年4月から1980年3月までの4か年のPANの測定結果から、

- a) PAN濃度の年平均値は52年度以降横ばい状態である。
- b) 4か年間の最高濃度は1時間平均値で22ppb、瞬間値で23ppbであった。
- c) 5ppb以上の「高濃度」のPANは全測定時間数に対して約2%である。
- d) 5ppbのPANが発生すると、4年間の総平均値で、3時間は「高濃度」を持続する。

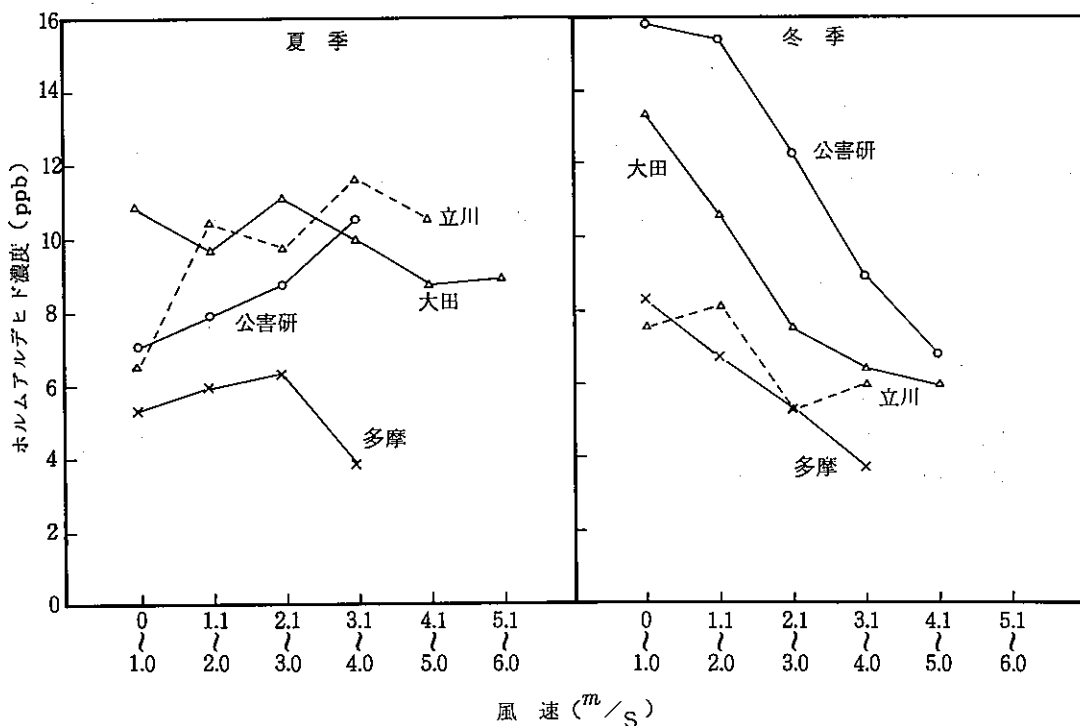


図8-1

ホルムアルデヒドと風速の関係

図8-2

e) PANと風速の関係では5 ppb以上のPANの全出現数に対して約7割が夏季, 冬季ともに2 m/s以下の弱風のときに発生している。

f) 5 ppb以上のPANと風向の関係では夏季, 冬季ともに南成分の風向のときにPANは発生しやすい。

② PANとホルムアルデヒドの風速階級別汚染質濃度の関係をみると双方ともに夏季では, ある風速レベルまでは風速の増加とともに濃度が増加する傾向を示すが, 冬季は風速の増加に伴ない濃度の減少を示す。

③ PANのデータを利用して, 地域の一次汚染質と光化学反応生成物質のホルムアルデヒドの相対発生強度の推定を試みた。その結果, 公害研, 大田のホルムアルデヒドは一次汚染質の方の影響を強く受けており, 多摩, 立川は都心に比べて光化学反応生成物質としてのホルムアルデヒドの方の影響を受けていると推定される。

6 おわりに

本調査に際し大田高等職業訓練校ならびに多摩公害事務所の関係職員の方々から種々ご配慮をいただいたことに対し, 厚く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) E. R. Stephens, Chemistry of Atmospheric Oxidants, J. Air Pollut. Control. Assoc., Vol. 19, No. 3, 181~185 (1965).
- 2) 泉川碩雄ら, 窒素酸化物, 炭化水素とPANの関係, 東京スモッグ生成機序・植物被害に関する調査研究報告(第3報), 東京都公害研究所, P. 323~334, 昭和49年3月.
- 3) H. Nieboer and J. van Ham, Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in Relation to Ozone and Some Meteorological Parameters at Delft in the Netherlands, Atmospheric Environment, Vol. 10, 115~120 (1976).
- 4) 松村年郎, 樋口英二, 都市大気中のホルムアルデヒド濃度について, 公害と対策, Vol. 15, No. 12, 7~10 (1979).
- 5) 永田倫子, ホルムアルデヒドとオキシダント, 東京スモッグ生成機序・植物被害に関する調査研究部会・中間報告(第2報), 東京都公害研究所, P. 298~307, 昭和47年3月.
- 6) 宇田川満ら, 光化学大気汚染に関する野外調査結果について, 本年報.
- 7) 泉川碩雄ら; 大気中PANの連続測定および定量, 東京都公害研究所年報, Vol. 4, 41~49 (1973).
- 8) E. R. Stephens, The Formation, Reactions, and Properties of Peroxyacyl Nitrates (PANs) in Photochemical Air Pollution, Advances in Environmental Sciences, Vol. 1 (1969).
- 9) 東京都公害局, 今夏における光化学スモッグについて, 昭和51年11月
- 10) 福岡三郎ら, 高濃度オキシダント出現時における気象条件について, 東京光化学スモッグに関する調査研究(第1報), 東京都公害研究所, P. 136~175, 昭和46年7月.
- 11) 森口実ら, 光化学スモッグの移流, 拡散に関する研究, 東京スモッグ生成機序・植物被害に関する調査研究部会・中間報告(第2報), 東京都公害研究所, P. 159~189, 昭和47年3月.
- 12) W. S. Cleveland *et al.*, Urban Formaldehyde: Observed Correlation with Source Emissions and Photochemistry, Atmospheric Environment, Vol. 11, 357~360 (1977).
- 13) 早福正孝ら, 市街化地域における環境大気的光化学反応実験(第1報), 公害研究報告書(大気編), 東京都公害研究所, P. 41~61, 昭和52年度.