

自動車から排出されるホルムアルデヒドと一酸化炭素濃度の相関

石井 康一郎 上野 広行 内田 悠太 齊藤 伸治
横田 久司 秋山 薫

1 はじめに

ホルムアルデヒドは、大気汚染防止法で有害大気汚染物質として指定され、その中で優先取組物質に選定されている。また、東京都内で測定されている揮発性有機化合物の中では単一物質としての濃度が高く¹⁾、かつ光化学オキシダント生成への寄与が大きいとされるなど、大気汚染を考える上で注目すべき物質である。

ホルムアルデヒドの大気への排出としては、工場等固定発生源の製造過程から直接排気されるほか、ボイラーや自動車などの燃焼由来排ガス中にも高濃度で含まれている。特に、東京都においては自動車などの移動発生源からの大気への放出量が大きいとされている²⁾。

以上のような一次排出のほか、光化学反応が活発になる夏期には大気中での二次生成寄与が環境濃度の変化に大きく影響している³⁾。

環境中のホルムアルデヒド濃度の一次排出と二次生成比率がどのような割合であるかを明らかにすることは大気汚染対策上大きな意義がある。著者らは、連続測定した大気中ホルムアルデヒド濃度を統計的な手法により一次排出と二次生成の比率を解析し、都市部と郊外部での濃度と比率が異なることを明らかにした⁴⁾。

その際、Friedfeldら⁵⁾に従い、一次排出の説明変数として一酸化炭素(CO)濃度を使用したが、これは燃焼起源のホルムアルデヒドが不完全燃焼に伴いCOとともに排出されることによるものである。

今回、自動車専用トンネルにおけるホルムアルデヒドおよびCO濃度の連続結果から、両物質の排出濃度の関係を解析した結果を報告する。本報告は、近年の車種別排出ガス規制に適合した実走行車両から排出されたガス中の両物質を対象とし、それらを連続測定した1分値データを基に解析した点に新規性がある。

2 データおよび解析方法

調査は自動車専用トンネルで行った。調査トンネルの諸元、測定位置等の条件および解析方法は別報⁶⁾に詳

述した。ホルムアルデヒドはHantzsch反応に基づく蛍光光度法(Aero Laser社製 modelAL4021)にて⁴⁾、COは非分散型赤外線(NDIR)吸光光度法にて、それぞれトンネルの出口・入口の濃度を連続測定した。

2011年12月16日(水)~20日(月)の調査期間のうち、16日10時~17日16時および18日15時~20日8時、両物質の出口ならびに入口濃度のデータが得られた。

3 結果

(1) 出入口濃度

トンネル出口および入口におけるCOおよびホルムアルデヒド両物質濃度の測定結果(1時間平均値)の一部を図1、図2に示した。両物質とも入口濃度はトンネル内での自動車の走行距離が短く、外気濃度の影響を受けるため変化は緩やかであり、出口濃度に比べ低かった。

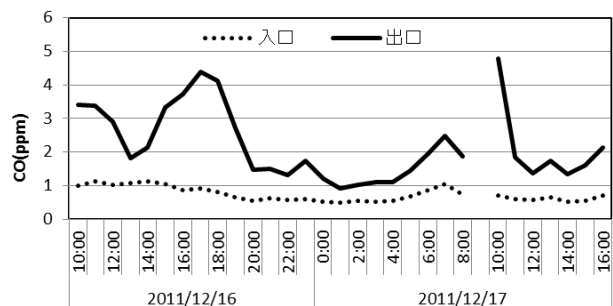


図1 トンネル出口と入口のCO濃度(1時間平均値)
(不連続は機器校正のための欠測)

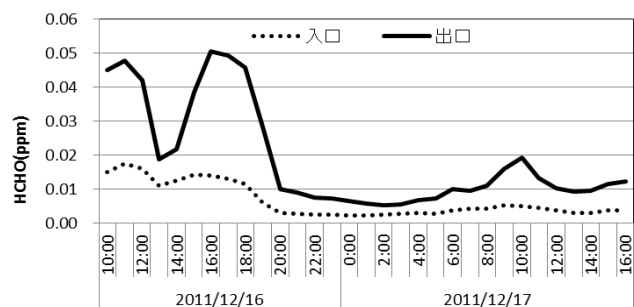


図2 トンネル出口と入口のホルムアルデヒド濃度
(1時間平均値)

また、出口濃度は両物質とも常に入口濃度より高く、かつ自動車の走行量の多い時間帯には非常に高くなっており、それぞれ出口濃度から入口濃度を差引いても十分高い濃度であった。従って、測定により得られた両物質の濃度はトンネル内を走行した自動車から排出されたと考えられた。

(2)ホルムアルデヒドとCOの濃度の相関

両物質の出口濃度と入口濃度との差の時間変化を図3に示した。高濃度となる時間は一致しており、濃度変化の傾向も概ね同様である。

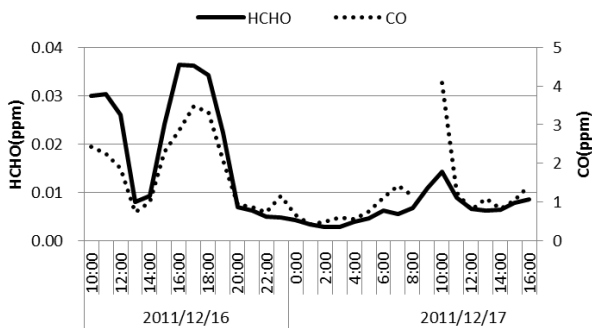


図3 出入口濃度差の時間変化の対応(1時間平均値)

次に両物質の出口と入口の濃度差の散布図を図4に示した。両物質とも低濃度域のデータが多いが、決定係数は0.8093（相関係数は0.8996）と高い。

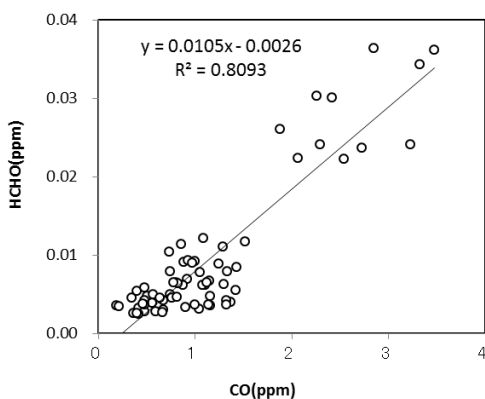


図4 出口と入口の濃度差の相関(1時間平均値)

図3の濃度の経時変化と併せると、両物質が同時に自動車から排出された物質であることが示唆される。回帰式から、CO濃度の1%程度のホルムアルデヒドが排出されている結果となっている。

(3) 排出特性

(1)では出入口濃度差の1時間平均値で両物質濃度の時間変化を比較したが、ここでは出口および入口別に1時間平均値（データは12月16日10時から17日10時）を使用して、詳細に変化特性を比較した。

出口濃度の時間変化を図5に示した。両物質ともスパイク状のピークを除いたベースの濃度は1時間平均濃度と同様に推移していた。すなわち、両物質とも10時～13時はほぼ一定濃度であるが、13時過ぎ～14時45分頃に低下しており、その後徐々に上昇して16時頃以後19時過ぎまでそのまま推移した。その後は深夜から早朝にかけて低濃度の状態であった（朝のラッシュアワー時は機器校正のため欠測であった）。特徴的なことは、両物質とも最大値で12ppm (CO), 0.1ppm(HCHO)を示すスパイク状のピークが頻出していることであった。時間帯別にみると、ホルムアルデヒドのスパイク状高濃度ピークは深夜から早朝にかけての出現は少なく、日中の出現が多かった。一方COの高濃度ピークは時間帯に関係なく一様に出現していた。高濃度ホルムアルデヒドの出現が少ないこの時間帯の走行状況は、台数が少なく（従って車速が早く）、大型車の混入率が高かった。このことから、高速で走行する大型ディーゼル車からの高濃度ホルムアルデヒドの排出は少ないことが示唆される。

ベース濃度の高い時間帯でも両物質のスパイク状ピークは必ずしも同時に出現していなかった。特に高濃度のスパイク状ピークは互いに無関係に発生していた。両物質とも高濃度のピークの発生は急負荷などの非正常走行時に起因すると思われるが、このような時に個々の車両では2つの物質が必ずしも同時に大量に排出されるのではなく、車両の走行状態により片方だけが大量に排出されることを示唆していると思われる。

入口濃度の時間変化を図6に示した。入口濃度は出口に比べ濃度レベルは低いですが、両物質ともベースラインの変動傾向は概ね出口と同様であった。出口より濃度は低いですが両物質ともスパイク状のピークが頻出していることから、流入する外気の影響とともに走行車両の排出ガス影響を受けていると思われる。スパイク状ピークの出現が同時でなく、深夜から早朝にかけてホルムアルデヒドの高濃度ピークが少ないことは、出口と同様であった。

以上のように、自動車からのホルムアルデヒドとCOの排出特性は同様ではないが、図7のように移動平均を

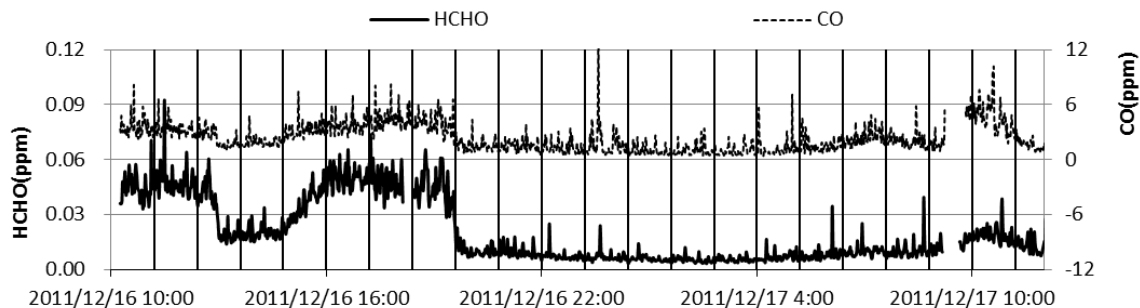


図5 トンネル出口のCO、HCHO濃度(1分間平均濃度)

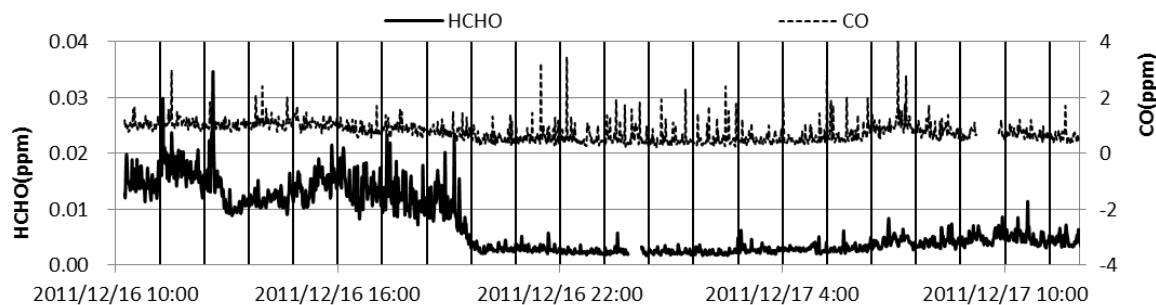


図6 トンネル入口のCO、HCHO濃度(1分間平均濃度)

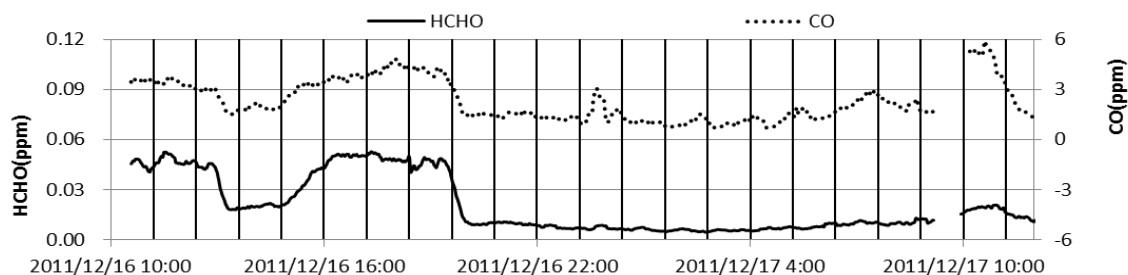


図7 トンネル出口のCO、HCHO濃度(20分間移動平均)

とると両物質の濃度は比較的濃度の高い時間帯ではほぼ同様の变化傾向を示しており、走行車両全体からの排出傾向は類似していると思われる。しかし、ホルムアルデヒド濃度の低い深夜から早朝では、CO濃度は頻出するスパイク状高濃度のためピークがあり、両物質の濃度変化は必ずしも良い対応を示していなかった。

4 まとめ

自動車専用トンネル内で排出されたホルムアルデヒドおよびCO濃度を連続測定器により調査し、それらの1時間ならびに1分間データを解析した結果、自動車からの両物質の排出特性は同様ではないが、トンネル走行車両全体からの排出された両物質の1時間平均濃度として見ると良好な相関関係にあった。

参考文献

1) 東京都環境局：平成22年度有害大気汚染物質モニタ

リング調査報告書(平成24年3月)

- 2) 東京都環境局：平成22年度適正管理化学物質使用量等の集計結果 http://kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/control/prtr/data_2010.html
- 3) 中西準子、鈴木一寿：ホルムアルデヒド、丸善（2009）
- 4) 石井康一郎、上野広行、藤田進、梶井克純、加藤俊吾、中島吉弘：大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定、東京都環境科学研究所年報2010、pp.141～143
- 5) Stephen Friedfeld, Matthew Fraser, Kathy Ensor, Seth Tribble, Dirk Rehle, Darrin Leleux, Frank Tittl: Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde, Atmos. Environ. 36, pp.4767-4775 (2002)
- 6) 齊藤伸治、石井康一郎、上野広行、内田悠太、横田久司、秋山薫：トンネル調査による実走行車両からの窒素酸化物排出特性、東京都環境科学研究所年報-2012, pp.37-42