

## ノート

# 三重県北勢地域における大気中のオゾンとホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの挙動

阪本晶子, 佐来栄治\*, 小河大樹, 寺本佳宏, 西山 亨\*\*, 佐藤邦彦, 川合行洋\*

## Behavior of Atmospheric Ozone, Formaldehyde and Acetaldehyde in Northern Part of Mie Prefecture.

Akiko SAKAMOTO, Eiji SARAI, Daiju OGAWA, Yoshihiro TERAMOTO, Toru NISHIYAMA, Kunihiko SATO and Yukihiro KAWAI

三重県北勢地域でオゾンとホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの大気中濃度やその変動を調査した。沿道, 市街地, 山間部の3地点における3年間の調査では, オゾンは春先から夏にかけて高く, アルデヒド類は夏に高い傾向にあった。地域別では, 山間部ではオゾンは高いがアルデヒド類が低く, 逆に沿道ではアルデヒド類は高いがオゾンが低かった。日内変動では, 3物質とも昼間が夜間より高かったが, 域外からの移流と思われる夜間上昇があった。

三重県各地に光化学スモッグ予報が発令された日に実態調査を行った。東員町の地点でオゾン濃度が最も高くなり, 最寄りの測定局と同程度となったが, これも移流によるものと考えられた。アルデヒド類は, 四日市市内の市街地で高い傾向が見られた。

キーワード: オゾン, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, パッシブ法, 三重県北勢地域

### はじめに

光化学オキシダント(Ox)は, 大気汚染に係る環境基準物質であり, 三重県内の大気環境測定局(測定局)のうち一般環境測定局(一般局)24局で測定を行っているが, これまでに環境基準を達成した測定局はない。

Oxの主成分はオゾンであり, オゾンは大気中の酸素, 窒素酸化物, 炭化水素などから光化学反応によって生成(二次生成)する。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド(アルデヒド類)も, オゾンと同様に二次生成すると考えられている。光化学スモッグとは, オゾンなどの酸化性物質, ホルムアルデヒドなどの還元性物質, エアロゾル等が混在し, 視程が低下した状態をいう。Oxは光化学スモッグの指標とされ, 光化学スモッグが発生する際は, オゾンとともにアルデヒド類も高くなると考えられている。

大気試料のサンプリング方法には, ポンプを用いて捕集するアクティブ法とポンプを用いずに捕集するパッシブ法があり, これまでにオゾンとアルデヒド類のこれら測定方法について報告している<sup>1,2)</sup>。今回, 調査対象によってアクティブ法とパッシブ法を使い分け, オゾンとアルデヒド類の挙動について, 三重県北勢地域で調査を行ったので報告する。

### 方法

#### 1. 試薬, 器具および装置

アルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)混合標準原液(HPLC用)は関東化学株式会社の大気汚染物質測定用を用いた。ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド混合標準液(アルデヒド類混合標準液)は, アルデヒド類-2,4-DNPH混合標準原液を1mL採り,

\* (公財) 三重県下水道公社, \*\* 桑名地域防災総合事務所環境室

アセトニトリルで50mLに定容し標準溶液とした。これを段階的に希釈し、検量線用標準液とした。その他の試薬は既報<sup>2)</sup>と同じものを用いた。

捕集管、自動ガス採取装置、測定装置も既報<sup>2)</sup>と同じものを用いた。

## 2. 試験液の調製および測定条件

HPLC 試験液は既報<sup>2,3)</sup>により捕集後の捕集管から溶出させ HPLC 試験液とし、既報<sup>3)</sup>の測定条件により HPLC による測定を実施した。

## 3. 3地点における経時的サンプリング

2015～2017年度に、図1の赤色の●印に示す三重県北部の3地点、すなわち市街地に位置する桑名庁舎（桑名市中央町5-71）、自動車排気ガス測定局（自排局）である国道23号鈴鹿（R23 鈴鹿：鈴鹿市白子駅前6-33）、山間部に位置する当研究所（桜：四日市市桜町3684-11）で年12回、アクティブ法の捕集管 BPE-DNPH を用い、ポンプ吸引量 0.1L/min で24時間の捕集を行った。



図1 アクティブ法による経時的サンプリングの調査地点

## 4. アクティブ法による短時間サンプリング

### 1) 12時間サンプリング

2017年5月15日（月）～19日（金）に図1の緑の▲印に示す鈴鹿算所保育所（鈴鹿市算所五丁目17-1）で12時間ごとの連続サンプリングを行った。サンプリングは捕集管 BPE-DNPH を用い、ポンプ吸引量 0.1L/min とした。

### 2) 6時間サンプリング

2015年7月27日（月）～8月4日（火）の間に計4回、桜において、9時から6時間ごとの連続サンプリングを行った。サンプリングは BPE-

DNPH を用い、ポンプ吸引量 0.1L/min で行った。

### 3) 2時間サンプリング

2018年3月27日（火）～30日（金）に桜において、BPE-DNPH を用い、ポンプ吸引量 1L/min で2時間ごとの連続サンプリングを行った。

## 5. パッシブ法による実態調査

2017年5月29日（月）～30日（火）に、表1に示す北勢地域の沿道4地点、住宅地9地点、山間部1地点の計14地点で、パッシブ法の捕集管である DSD-DNPH および DSD-OZONE を用いて24時間サンプリングを行った。図2には本研究のすべての調査地点と、北勢地域の測定局の位置を示した。

表1 パッシブ法による実態調査の調査地点

調査地点名	種類
R258桑名	沿道(自排局)
納屋	沿道(自排局)
東名阪	沿道(自排局)
R23鈴鹿	沿道(自排局)
東員町	住宅地
朝日町	住宅地
菰野町	住宅地
東坂部(四日市市)	住宅地
大井手(四日市市)	住宅地
南浜田(四日市市)	住宅地
小林(四日市市)	住宅地
鈴鹿市	住宅地
鈴鹿算所保育所	住宅地(一般局)
桜	山間部

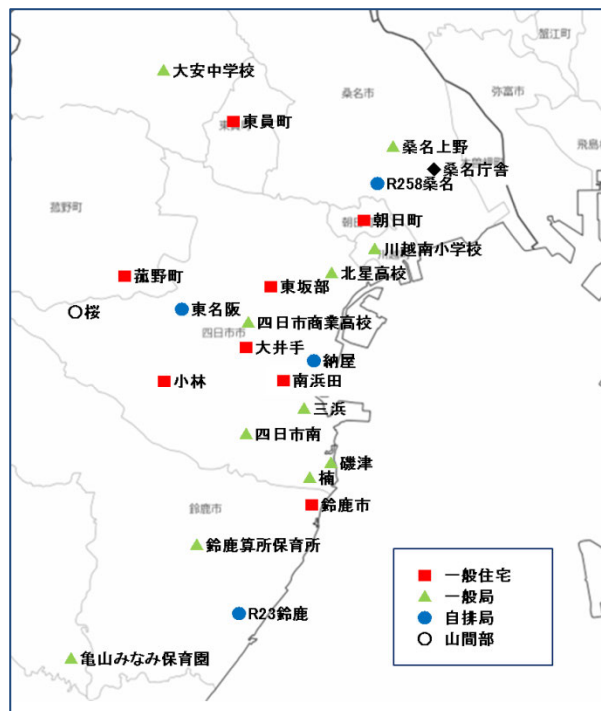


図2 本研究における全調査地点および北勢地域の測定局の位置

## 結果および考察

### 1. オゾン、アルデヒド類の3年間における変動

表2, 表3, 表4に, 桑名庁舎, R23 鈴鹿, 桜の各地点におけるサンプリング日, 3 物質の大気中濃度, サンプリング時間中の平均気温, 平均湿度, 平均気圧および設置時と回収時の天候を示した. なおサンプリングの不具合等により一部を欠測としている. また, 今回測定局の Ox 濃度と比較するため, オゾンの濃度単位は ppb で表した.

オゾン, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの, 桑名庁舎, R23 鈴鹿, 桜の3 地点における大気中濃度の月変動を図3, 図4, 図5に示した.

既報<sup>1,2)</sup>で一部報告したが, 3 地点ともに3 年ともオゾンは春先から夏にかけて高く, ホルムアルデヒドは夏に高く冬は低かった. アセトアルデヒドはホルムアルデヒドに比べ全体的に低かったが, 秋から冬にかけてのアセトアルデヒドの濃度はホルムアルデヒドと同程度であった.

高濃度の Ox が観測されるのは春季と夏季で<sup>4)</sup>, 春季のオゾン濃度の経年の増加傾向は東アジア排出量の変化でほぼ説明づけられる<sup>4)</sup>. また, 夏季におけるホルムアルデヒドの日中の急激な濃度上昇は光化学反応

の寄与が大きいと考えられている<sup>4)</sup>. このことから, 今回の春のオゾンが高濃度であったのは大陸からの越境汚染の影響が, 夏のオゾンとホルムアルデヒドの高濃度については昼間の二次生成の寄与がそれぞれ大きいと思われた.

また, 一次排出によるホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比は約1 と推定されている<sup>5)</sup>ことから, 秋から冬にかけてのアルデヒド類は一次排出の寄与が大きいものと推察された.

3 年間のオゾンの平均濃度は, それぞれ桑名庁舎が24ppb, R23 鈴鹿が19ppb, 桜が25ppb となり, 3 地点とも3 年間では2017 年度がもっとも高かった. また, 山間部の桜で高く, 沿道に位置する自排局のR23 鈴鹿で低い結果となった.

同様にホルムアルデヒドの平均濃度は, 桑名庁舎が1.8 μg/m<sup>3</sup>, R23 鈴鹿が2.3 μg/m<sup>3</sup>, 桜が1.3 μg/m<sup>3</sup>, アセトアルデヒドの平均濃度は, 桑名庁舎 1.4 μg/m<sup>3</sup>, R23 鈴鹿 1.6 μg/m<sup>3</sup>, 桜 1.0 μg/m<sup>3</sup> であり, アルデヒド類は, 桑名庁舎が2015 年度, R23 鈴鹿と桜は2017 年度がもっとも高かった. また, アルデヒド類はオゾンとは逆に, 沿道のR23 鈴鹿で高く山間部の桜で低くなった.

表2 桑名庁舎における3 物質の大気中濃度および気象条件

サンプリング日	オゾン(ppb)	ホルムアルデヒド(μg/m <sup>3</sup> )	アセトアルデヒド(μg/m <sup>3</sup> )	平均気温(℃)	平均湿度(%)	平均気圧(hPa)	設置時天候-回収時天候
2015年 4月16-17日	38	23	20	16.4	48	1009.3	晴-晴
5月13-14日	48	31	22	23.5	27	1010.6	晴-晴
6月 9-10日	34	17	13	22.8	63	1005.0	曇-晴
7月23-24日	11	3.5	1.6	27.8	58	1007.5	曇-曇
8月19-20日	27	3.8	2.0	26.8	63	1007.5	曇-雨
9月24-25日	19	2.0	1.4	20.3	60	1002.6	雨-雨
10月 5- 6日	15	2.5	2.1	19.8	39	1018.3	曇-晴
11月 9-10日	14	1.7	1.7	19.2	63	1010.7	曇-晴
12月 1- 2日	17	1.4	1.4	10.9	35	1024.4	晴-晴
2016年 1月12-13日	16	1.1	1.4	5.9	37	1014.9	晴-晴
2月 3- 4日	23	0.93	1.1	5.0	35	1023.1	晴-晴
3月 8- 9日	34	1.3	1.0	15.3	34	1014.4	晴-雨
4月 4- 5日	31	0.84	0.81	16.2	42	1008.6	雨-曇
5月10-11日	17	1.6	1.6	18.6	75	1002.0	曇-曇
6月 1- 2日	39	1.2	0.63	20.0	26	1002.9	曇-晴
7月 4- 5日	16	2.5	1.1	29.9	65	1013.0	晴-晴
8月 3- 4日	24	2.4	1.4	29.8	72	1007.6	曇-晴
9月13-14日	17	1.8	1.6	26.5	77	1013.9	曇-曇
10月 3- 4日	6.6	1.4	0.99	22.5	95	1012.0	雨-曇
11月 8- 9日	21	2.0	1.9	12.6	72	1016.3	曇-晴
12月 7- 8日	18	1.8	1.5	9.4	60	1017.5	晴-晴
2017年 1月25-26日	18	1.2	1.0	2.8	62	1026.3	晴-晴
2月 1- 2日	29	0.84	1.1	5.0	59	1017.8	晴-晴
3月 1- 2日	21	1.5	1.6	7.6	85	1014.5	曇-雨
4月 5- 6日	31	2.4	1.9	14.8	74	1025.3	晴-曇
5月 9-10日	40	1.9	1.4	17.9	81	1015.1	曇-曇
6月 5- 6日	-*	-*	-*	21.5	50	1015.5	晴-晴
7月 3- 4日	-*	-*	-*	31.1	59	1007.3	晴-曇
8月 9-10日	20	3.7	1.9	31.2	52	996.8	晴-曇
9月 4- 5日	-*	-*	-*	25.1	62	1014.3	曇-曇
10月 3- 4日	26	1.3	1.1	21.8	55	1012.4	曇-曇
11月 1- 2日	14	2.1	2.1	14.9	65	1019.6	晴-晴
12月 4- 5日	-*	-*	-*	9.3	61	1011.0	曇-晴
2018年 1月10-11日	20	1.2	1.1	5.1	62	1013.4	晴-晴
2月 5- 6日	28	0.79	0.95	0.8	54	1016.0	曇-曇
3月 6- 7日	29	1.3	1.0	7.3	49	1027.1	晴-曇

\*: 欠測

表3 R23 鈴鹿における3物質の大気中濃度および気象条件

サンプリング日	オゾン(ppb)	ホルムアルデヒド( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均気温( $^{\circ}\text{C}$ )	平均湿度(%)	平均気圧(hPa)	設置時天候-回収時天候
2015年4月16-17日	32	18	14	15.4	66	1009.5	晴-晴
5月13-14日	36	33	24	22.7	41	1011.4	晴-晴
6月9-10日	19	2.5	1.6	22.2	55	1006.1	曇-晴
7月23-24日	13	39	1.6	28.2	68	1008.1	曇-晴
8月19-20日	10	3.2	1.3	26.5	79	1007.6	曇-曇
9月24-25日	23	19	1.0	20.8	65	1002.6	雨-雨
10月5-6日	13	3.6	2.6	19.6	38	1016.3	曇-晴
11月9-10日	7.7	2.2	1.9	18.5	60	1008.0	曇-晴
12月1-2日	10	17	1.6	9.4	38	1018.8	晴-晴
2016年1月12-13日	10	1.6	1.5	5.3	41	1015.7	曇-曇
2月3-4日	19	1.5	1.5	4.9	36	1022.5	晴-晴
3月8-9日	17	19	1.3	14.3	40	1014.9	曇-雨
4月4-5日	34	1.6	1.1	14.8	44	1008.3	曇-曇
5月10-11日	17	17	1.4	18.8	67	1002.2	曇-曇
6月1-2日	31	17	0.81	20.3	29	1003.7	曇-晴
7月4-5日	15	3.1	1.6	29.7	66	1013.9	晴-晴
8月3-4日	21	24	1.3	28.8	78	1008.3	晴-晴
9月13-14日	12	2.0	1.4	26.0	83	1014.6	雨-曇
10月3-4日	4.7	1.8	1.0	23.0	91	1012.5	雨-曇
11月8-9日	19	1.8	1.8	12.6	71	1016.9	雨-晴
12月7-8日	14	17	1.6	8.8	65	1018.1	晴-晴
2017年1月25-26日	16	11	0.87	3.3	70	1028.6	晴-晴
2月1-2日	-*	-*	-*	4.6	69	1018.2	曇-雪
3月1-2日	13	17	1.8	7.2	93	1013.6	曇-曇
4月5-6日	28	2.0	1.8	14.0	85	1025.4	曇-雨
5月9-10日	40	1.6	1.1	17.3	88	1015.1	曇-曇
6月5-6日	26	2.9	1.8	21.4	50	1016.5	晴-晴
7月3-4日	20	4.3	1.8	30.7	63	1008.3	晴-曇
8月9-10日	19	5.0	2.6	31.2	59	997.5	晴-晴
9月4-5日	23	3.9	5.1	24.4	64	1014.8	曇-曇
10月3-4日	22	1.7	1.4	20.9	59	1014.2	曇-曇
11月1-2日	17	3.4	2.9	13.7	65	1019.5	晴-晴
12月4-5日	18	1.6	1.2	8.8	64	1010.9	曇-晴
2018年1月10-11日	14	1.3	1.1	3.5	69	1013.8	晴-晴
2月5-6日	27	0.87	0.89	1.4	39	1015.1	曇-晴
3月6-7日	17	1.4	1.2	6.3	56	1027.7	晴-曇

\*: 欠測

表4 桜における3物質の大気中濃度および気象条件

サンプリング日	オゾン(ppb)	ホルムアルデヒド( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均気温( $^{\circ}\text{C}$ )	平均湿度(%)	平均気圧(hPa)	設置時天候-回収時天候
2015年4月16-17日	46	1.6	1.2	14.9	62	991.4	晴-晴
5月13-14日	52	2.4	1.7	20.4	43	989.0	晴-晴
6月9-10日	22	0.93	0.70	19.4	88	984.0	曇-晴
7月23-24日	13	2.9	0.96	24.6	90	991.6	曇-晴
8月19-20日	19	1.8	0.79	25.3	84	991.7	曇-雨
9月24-25日	20	0.73	0.44	19.0	96	986.2	雨-雨
10月5-6日	15	1.7	1.5	17.1	71	997.6	曇-晴
11月9-10日	8.4	0.85	1.1	17.5	95	992.4	曇-晴
12月1-2日	26	0.91	0.90	7.8	62	1003.7	晴-晴
2016年1月12-13日	25	0.42	0.52	4.0	62	993.8	曇-曇
2月3-4日	34	0.46	0.68	2.6	55	1001.9	晴-晴
3月8-9日	33	1.2	0.92	13.7	62	994.2	曇-雨
4月4-5日	34	0.64	0.62	13.7	74	988.3	曇-曇
5月10-11日	16	0.71	1.2	17.4	98	981.6	雨-曇
6月1-2日	37	0.95	0.54	17.9	49	982.9	曇-晴
7月4-5日	13	1.5	0.48	26.6	75	993.3	曇-晴
8月3-4日	22	2.3	0.96	27.2	79	988.2	曇-晴
9月13-14日	9.4	0.59	0.32	23.9	95	994.0	雨-曇
10月3-4日	8.6	0.54	0.23	21.2	98	991.9	雨-曇
11月8-9日	20	1.1	1.3	11.3	79	995.3	曇-晴
12月7-8日	23	1.0	1.1	7.9	61	996.3	晴-晴
2017年1月25-26日	29	0.66	0.65	0.3	77	1007.7	晴-晴
2月1-2日	30	0.71	0.85	3.4	67	996.1	晴-晴
3月1-2日	24	0.99	1.0	6.3	86	994.5	曇-雨
4月5-6日	41	1.8	1.4	13.2	78	1004.3	曇-曇
5月9-10日	35	1.7	1.5	16.7	79	994.8	曇-雨
6月5-6日	-*	-*	-*	18.9	50	994.6	晴-晴
7月3-4日	22	3.1	1.0	29.3	60	987.8	晴-曇
8月9-10日	16	2.9	2.2	28.3	63	977.2	晴-曇
9月4-5日	-*	-*	-*	22.2	65	994.1	曇-曇
10月3-4日	-*	-*	-*	19.1	67	992.0	曇-曇
11月1-2日	25	2.4	2.3	12.7	62	998.6	晴-晴
12月4-5日	22	1.1	1.2	7.8	64	990.0	曇-晴
2018年1月10-11日	26	0.65	0.88	2.8	62	991.3	晴-晴
2月5-6日	30	0.60	0.82	-0.4	46	993.3	晴-晴
3月6-7日	31	0.81	0.81	5.5	46	1004.6	晴-晴

\*: 欠測

自動車などの移動体からは窒素酸化物 (NOx) が排出されるが、NOx はオゾンの前駆物質であるとともに、オゾンを分解する作用があり、沿道のような NOx 排出量の多い地域ではオゾンの減少が知られている (NO

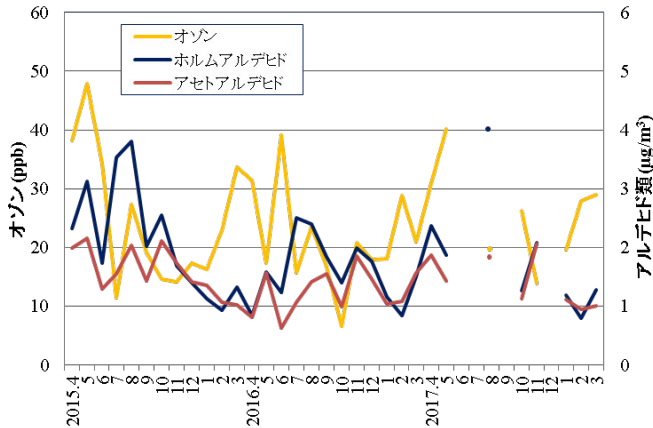


図3 桑名庁舎におけるオゾン、アルデヒド類の3年間の変動

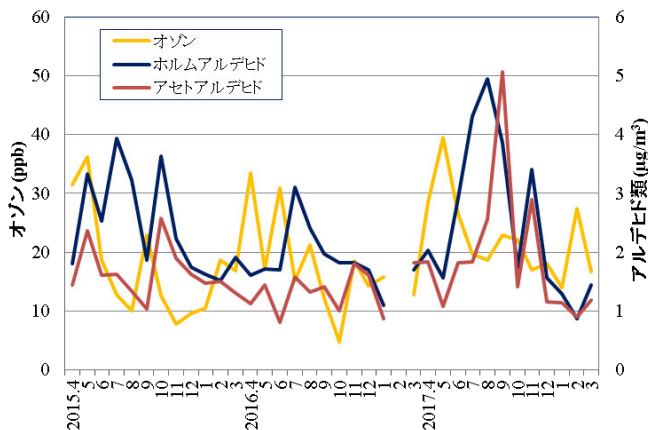


図4 R23 鈴鹿におけるオゾン、アルデヒド類の3年間の変動

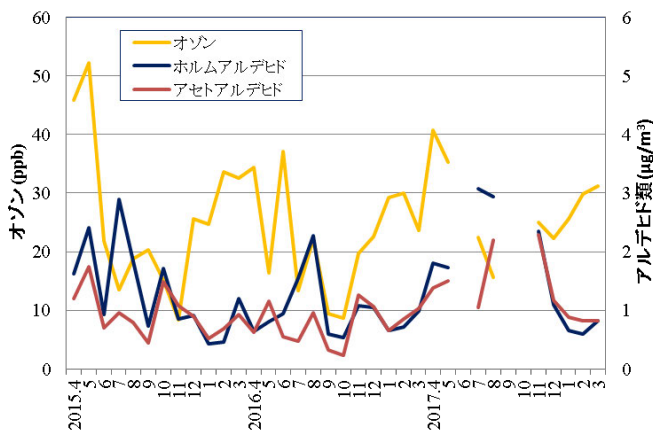


図5 桜におけるオゾン、アルデヒド類の3年間の変動

タイトレーション効果という)<sup>4)</sup>。また、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは、二次生成のほか移動体からも多く排出されている<sup>6,7)</sup>。沿道に位置する R23 鈴鹿では、NOx によってオゾンが分解されて低くなり、アルデヒド類は自動車などからの一次排出が二次生成に付加されて高くなったものと考えられた。

## 2. オゾン、アルデヒド類の日内変動

図6に鈴鹿算所保育所測定局における12時間サンプリングにおける3物質の大気中濃度の変動およびサンプリング時のOxとNOxの推移を示した。サンプリングは、月曜日の18時から金曜日の6時まで行った。また、OxとNOxの測定値は調査期間中の昼(6~18時)と夜(18~6時)の12時間平均値で示した。

オゾンは昼と夜で増減を繰り返しており、最も濃度が高くなった木曜日昼は、この調査期間中で最もよく晴れて気温が上昇した。ホルムアルデヒドはオゾンと同様に推移しており、両物質の濃度上昇は光化学反応による二次生成の寄与が大きいものと思われた。

一方、アセトアルデヒドは昼夜関係なく徐々に上昇し、木曜日の昼に一旦減少した後、木曜日の夜に最高値となった。アセトアルデヒドの大気中濃度への発生源の寄与は、二次生成が最も大きく(81%)、次いで一次排出の移動体(9.3%)、森林(6.0%)の寄与が大きいとされている<sup>7)</sup>。この場所では昼よりも二次生成が発生しないと考える夜に高くなっていることから、一次排出による寄与の割合が大きいと推察された。

Ox濃度と、オゾン濃度の変動はよく一致した。またNOxは期間中Oxとは逆に昼間低く夜間に高かった。期間中のNOxとOxの1時間値を比較したところ、NOxが上昇するとOxが減少し、NOxが減少するとOxが

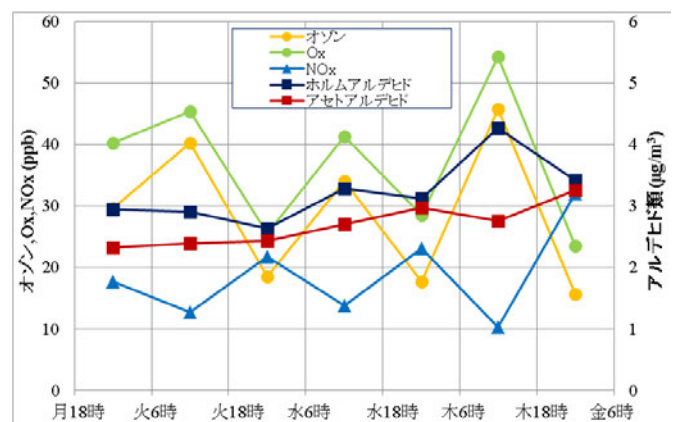


図6 12時間サンプリングにおける3物質の大気中濃度の変動およびサンプリング時のOxとNOxの12時間平均値の推移(鈴鹿算所保育所測定局)

増加するというNOxとOxの関係性が認められ、NOタイトレーション効果の影響が見られた。

図7には、6時間サンプリングの結果を示した。オゾンとホルムアルデヒドは夜間(21~翌3時)に減少し、12時間サンプリング(図6)の夜間と同様となった。一方、アセトアルデヒドも夜間に減少したが、その減少幅は少なく、4回中3回で夜間のホルムアルデヒド濃度を上回った。12時間サンプリングは市街地で行ったが、6時間サンプリングは移動体や事業所など一次排出源のない山間部の桜で行っており、この日内変動は光化学反応の大きさによるものと考えられる。二次生成は、オゾンとホルムアルデヒドで顕著だが、アセトアルデヒドはホルムアルデヒドに比べて少なく、このことは、夏季にみられるホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比の上昇は、一次排出によるものではなく、光化学反応による二次生成による<sup>5)</sup>という埼玉県の推定と一致した。

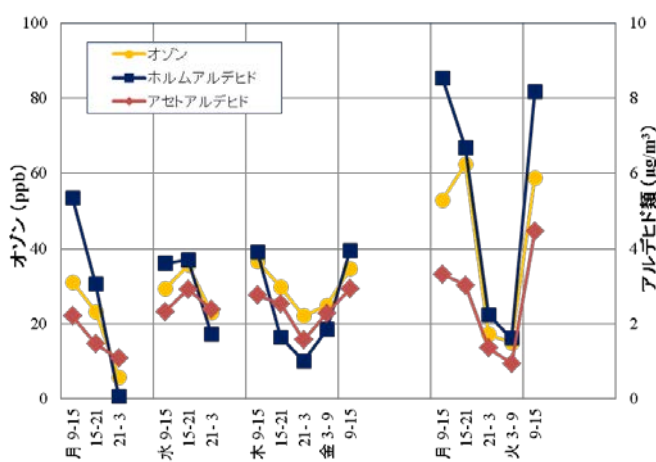


図7 6時間サンプリングにおける3物質の大気中濃度の変動

図8には2時間サンプリングの結果を示した。サンプリングは桜で行った。3物質ともこれまで同様昼間に高くなり夜間に低くなる傾向にあったが、真夜中にも上昇することがあった。

オゾンは火曜日21~23時、水曜日21~23時、木曜日19~21時、金曜日5~7時に、ホルムアルデヒドは水曜日1~3時、水曜日23時~木曜日1時に、アセトアルデヒドは水曜日3~5時、木曜日1~3時に夜間のピークがあった。

このうち、オゾンの上昇した火曜日21~23時、水曜日21~23時にはアルデヒド類は減少しており、その後オゾンが減少すると逆にアルデヒド類が増加した。また、これらの時間にはいずれもアセトアルデヒドがホ

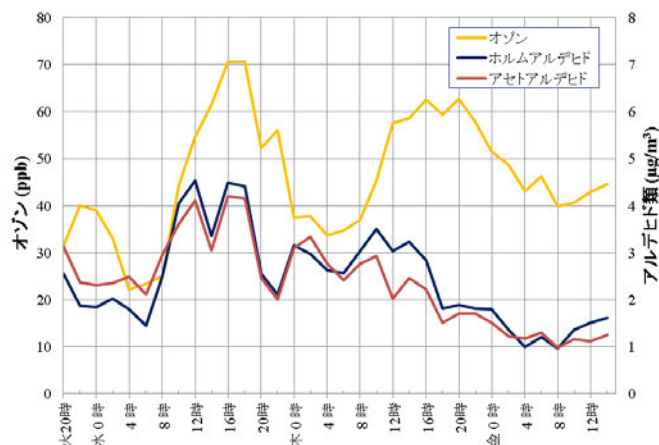


図8 2時間サンプリングにおける3物質の大気中濃度の変動

ルムアルデヒドを上回った。

2時間サンプリングは沿道や市街地からは離れた山間部で行っており、これら夜間の濃度上昇の原因として、地域外からの移流が示唆された。また、郊外では広域的にこのような現象が起きていると考えられた。

### 3. 北勢地域における実態調査

パッシブ法による実態調査は月曜日20時から火曜日20時の24時間で行った。調査日はよく晴れて日中気温が30℃近くまで上昇し、いなべ市の一部、桑名市の一部、朝日町、木曾岬町、伊賀市、名張市の各地域には光化学スモッグ予報が発令された。

表5に北勢地域の測定局におけるOx濃度の月曜日20時から火曜日20時の24時間平均値を示した。高値を記録したのは四日市商業高校(58ppb)、次いで桑名上野(57ppb)、大安中学校(56ppb)であった。

図9に調査日昼間のOxの推移を示した。大安中学校、桑名上野、北星高校では、環境基準(60ppb)の2倍を超過し、日最高値を記録したのはいずれも15時で

表5 実態調査時のOx濃度

測定局名	Ox* (ppb)
桑名上野	57
大安中学校	56
川越南小学校	47
磯津	51
四日市商業高校	58
四日市南	51
三浜	51
北星高校	51
楠	51
鈴鹿算所保育所	47
亀山みなみ保育園	47

\*実態調査時の24時間平均値。



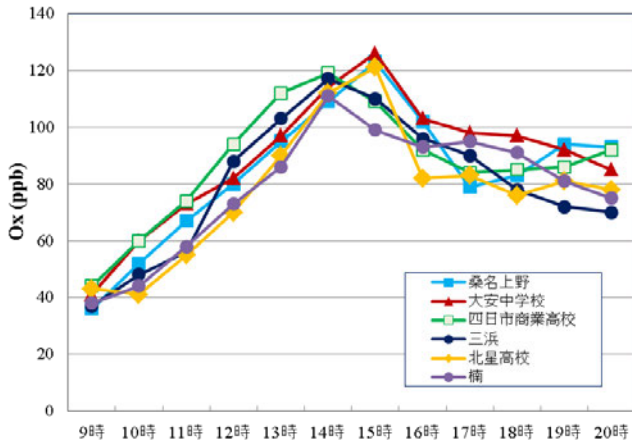


図9 2017年5月30日(火) 9~20時の測定局におけるOxの推移

あった。次いで高濃度であったのは四日市商業高校、三浜、楠で、日最高値の時刻はいずれも14時であった。表6に実態調査の調査結果を示した。オゾンの平均値は42ppbで、2015~2017年度の3地点における最高値および平均値と比べると、それぞれ3年間における最高値52ppbおよび平均値23ppbを上回った。ホルムアルデヒドの最高値は6.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、3年間における最高値5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ および平均値1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を、アセトアルデヒドの最高値は6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は4.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、3年間における最高値5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ および平均値1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく上回った。オゾンの最高値は東員町の55ppbで、最寄りの測定局である大安中学校におけるOx(56ppb)と同程度であった。東員町に次いで高かったのは大井手、最も低かったのは納屋、次いで東名阪であった。高濃度の地域と低濃度の地域が隣接しているが、納屋と東名阪は沿道のため、NOxによりオゾンが消費され低くなったものと思われる。

表6 北勢地域における実態調査の結果

調査地点名	オゾン (ppb)	ホルムアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	アセトアルデヒド ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
R258桑名	39	4.7	3.4
納屋	25	6.4	6.3
東名阪	32	5.0	4.2
R23鈴鹿	43	4.2	2.2
東員町	55	5.5	3.6
朝日町	43	4.4	3.0
菰野町	49	4.5	3.2
東坂部(四日市市)	53	5.6	5.7
大井手(四日市市)	54	5.4	4.8
南浜田(四日市市)	41	6.4	4.9
小林(四日市市)	39	5.8	4.7
鈴鹿市	36	3.3	2.4
鈴鹿算所保育所	39	4.9	4.1
桜	33	3.6	2.2

図10に沿道と住宅地別の調査地点でオゾンの高い順に3物質の濃度を、図11にはオゾンが高濃度であった地点と低濃度であった地点を示した。ホルムアルデヒドが高かったのは納屋と南浜田、低かったのは鈴鹿市、次いで桜であった。アセトアルデヒドが高かったのは納屋、次いで東坂部、低かったのは桜、次いで鈴鹿市であった。アルデヒド類が高かったのは、いずれも四日市市内の市街地に位置する住宅地や沿道であった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが共に高かった納屋は沿道で、自動車などからの一次排出による付加が大きかったものと思われる。

図12に調査日13時、14時、15時の風向風速を示した。この時間帯の北勢地域には南寄りの風が吹き、風速は0.2~3.8m/sと弱かった。15時に日最高値を記録

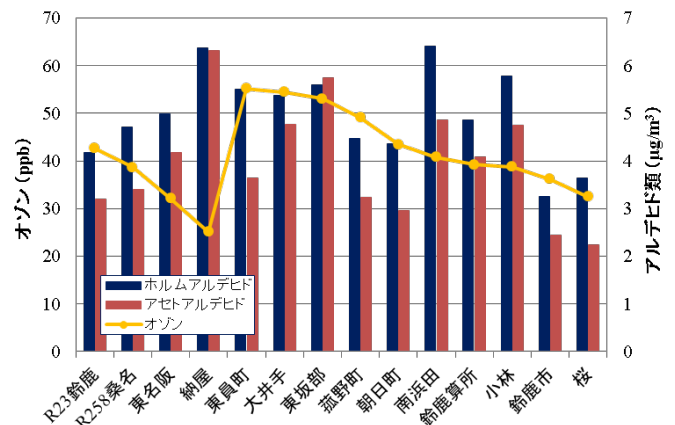


図10 オゾン濃度順の沿道と住宅地の各地点

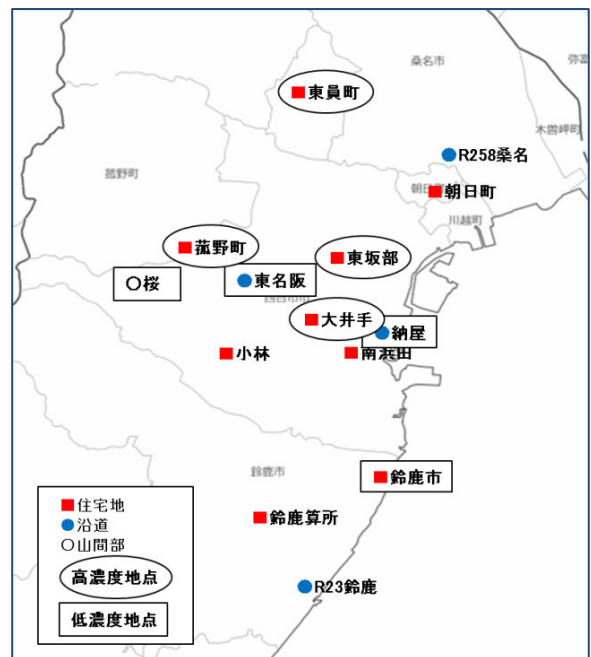


図11 オゾンの高濃度4地点および低濃度4地点

した3地点は、14時に日最高値を記録した3地点よりも北部に位置する。南に位置する市街地から北に位置する郊外の地域に大気がゆっくり移動するうちに、強い日差しを受け、もともと高かったオキシダント濃度がさらに上昇したもので、地域外からの移流により高くなったと考えられた。

## まとめ

沿道、市街地、山間部の3地点におけるオゾン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの3年間の経時的変化を調査したところ、オゾンは春先から夏にかけて高く、ホルムアルデヒドは夏に高く冬は低かった。またホルムアルデヒドはアセトアルデヒドより総じて高かったが、秋から冬にかけてのホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度は同程度であった。春のオゾンの上昇は大陸からの越境汚染、夏のオゾンとアルデヒド類は昼間の二次生成、秋から冬にかけてのアルデヒド類は一次排出の寄与が大きいものと推察された。

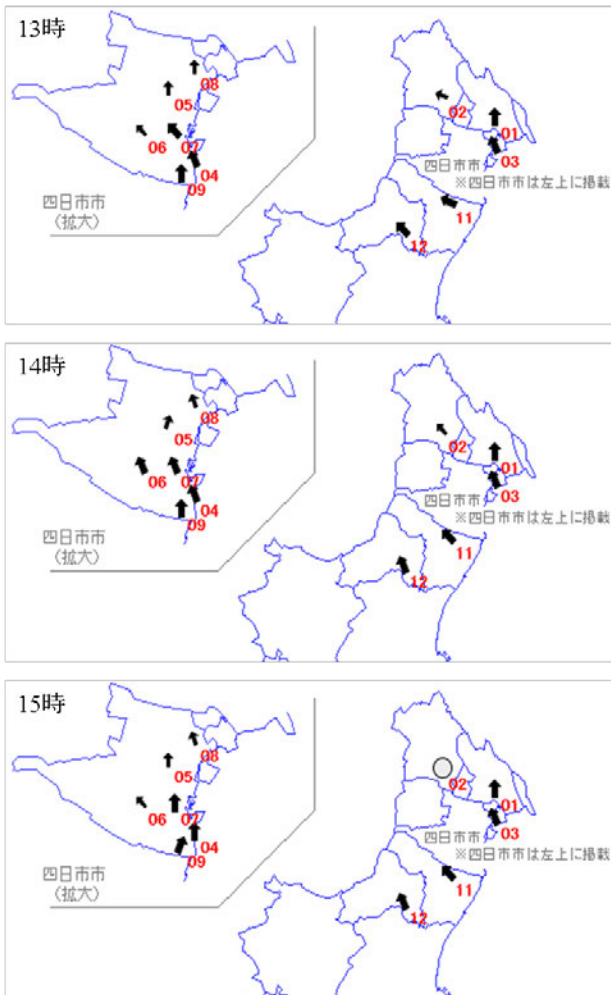
地点別では、オゾンは山間部で高く沿道で低く、アルデヒド類は逆に沿道で高く山間部で低かった。沿道では、オゾンはNOタイトレーション効果で低くなり、アルデヒド類は自動車などからの一次排出が多くなっていると考えられた。

日内変動では、3物質とも昼間の濃度上昇が確認され、光化学反応による二次生成によるものと推察された。また、ホルムアルデヒドの方がアセトアルデヒドより濃度上昇が大きく、光化学反応による生成能はホルムアルデヒドの方がアセトアルデヒドよりも大きいと考えられた。また、3物質とも夜間濃度が上昇することがあり、地域外からの移流が示唆された。

三重県各地に光化学スモッグ予報が発令された日に、北勢地域15地点において実態調査を行った。調査地点のうち最も北に位置する地点で最もオゾン濃度が高くなり、市街地のOxが北に位置する郊外の地域に移流してきたものと考えられた。アルデヒド類は、四日市市内の市街地で高い傾向が見られ、最も高かった地点は沿道であった。当該日この地点のNO濃度は非常に高く、アルデヒド類も一次排出量が大きかったと思われる。また、オゾン濃度は調査地点の中で最も低く、沿道のOxは二次生成による増加よりもNOタイトレーションによる減少の影響が大きいものと考えられた。

## 文献

- 1) 阪本晶子, 佐来栄治, 川合行洋: アクティブ法及びパッシブ法によるオゾンとアルデヒド類の測定, 第31回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会講演要旨集, 7-8 (2017.1).
- 2) 阪本晶子, 佐来栄治, 寺本佳宏, 岩崎誠二, 佐藤邦彦, 西山 亨, 川合行洋: アクティブ法およびパッシブ法による大気中オゾンの測定, 三重保健環境研究所年報 No.19, 62-67 (2017).
- 3) 佐来栄治, 寺本佳宏, 岩崎誠二: ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのサンプリング



No	測定局名
01	桑名上野
02	大安中学校
03	川越南小学校
04	磯津
05	四日市商業高校
06	四日市南
07	三浜
08	北星高校
09	楠
11	鈴鹿算所保育所
12	亀山みなみ保育園

凡例(風向・風速)



図12 2017年5月30日13~15時の測定局における風向・風速の推移



方法について, 三重保健環境研究所年報 No.18, 74-81(2016).

- 4) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 報告書－今後の対策を見すえた調査研究のあり方について－, 2012, [https://www.env.go.jp/air/osen/pc\\_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf](https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf), [https://www.env.go.jp/air/osen/pc\\_oxidant/conf/chosa/rep201203/02.pdf](https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/02.pdf), [https://www.env.go.jp/air/osen/pc\\_oxidant/conf/chosa/rep201203/03.pdf](https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/03.pdf)
- 5) 細野繁雄, 松本利恵, 佐坂公規：埼玉県内の大気中ホルムアルデヒド濃度の継続観測結果, 全国環境研会誌, Vol.41 No.2, 15-20 (2016).
- 6) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ 17 ホルムアルデヒド, 丸善(2009).
- 7) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ 11 アセトアルデヒド, 丸善(2007).