

大阪市内における大気中ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定 —2007-2015 年における濃度変動—

山口之彦、古市裕子、浅川大地

Determination of formaldehyde and acetaldehyde in ambient air of Osaka City - trends of concentrations during 2007-2015 -

Yukihiko YAMAGUCHI, Yuko FURUICHI and Daichi ASAKAWA

Abstract

Formaldehyde and acetaldehyde in ambient air of Osaka City were determined during 2007-2015. Six sampling points were investigated. Six points were categorized three types, the general point, the point around the source, the point of roadside.

The averages of formaldehyde and acetaldehyde concentrations during 2007-2015 were 4.3 and 4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ individually. These concentrations were higher than average of all Japan determination. In the point of roadside, the averages of formaldehyde concentrations in all Japan were higher than other two categorized points. However, in Osaka City, averages of formaldehyde concentrations in the point of roadside were not higher than other.

Formaldehyde and acetaldehyde concentrations in summer were higher than winter. The reason is seemed that formaldehyde and acetaldehyde are created by secondary atmospheric reaction in summer.

Key words: formaldehyde, acetaldehyde, ambient air, Osaka City

I 諸言

ホルムアルデヒドは、合成樹脂の合成原料、界面活性剤、農薬および防腐剤などに広く使用されている [1]。アセトアルデヒドは、酢酸、過酢酸、無水酢酸、酢酸エチル、エチルアルコール、アクロレイン等の製造原料、魚の防腐剤、防カビ剤、写真現像用、燃料配合剤、溶剤(硫黄、ヨウ化リンなど)、還元剤、医療用、香料などに使用されている[2]。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドで用途が異なっている。ともに揮発性が高いことから製造・使用の場から大気中に排出されるため、大気中に高頻度で検出される[1,2]。また、ともに建築資材の接着剤にも用いられることから、室内空気からも検出されており[3,4]、シックハウス症候群の一因となっている。製造工場などの固定発生源に限らず、自動車などの移動発生源からも排出される[5]。加えて、大気中における光化学反応による二次生成が知られている[6]。このようにホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともにさまざまな発生源が存在している。

大阪市では、環境省有害大気汚染物質の環境モニタリング調査を行っている。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは、調査の対象となっており、過去からのデータが

蓄積されている。

ここでは、2007 年 4 月から 2015 年 3 月までの測定結果をもとに各採取地点での経年変動の傾向、起源などについて考察する。

II 試料と方法

1) 試薬および機材

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の標準は、スペルコ社の Carbonyl-DNPH Mix 1 の 13 種のアルデヒド、ケトンの混合標準溶液を用いた。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の濃度はそれぞれ 40、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ である。これをアルデヒド標準原液とした。

DNPH 含浸カートリッジは、Waters 社製 Sep-Pak DNPH-Silica short body を用いた。

オゾンスクラバーは、Waters 社製 Ozone Scrubber を用いた。

強カチオン交換樹脂カートリッジは東ソー社の TOYOPAK® IC-SP M を用いた。

アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用を用いた。

蒸留水は蒸留水製造装置(ヤマト科学社製 Autostill

WG 220)を用いて蒸留した。

2) 装置

高速液体クロマトグラフ(HPLC)は、アジレント社の HP-1100 シリーズを用いた。

3) 試料採取

大阪市内の 6 カ所(Fig.1)で試料採取を行った。一般環境局は菅北小学校局(菅北局)および摂陽中学校局(摂陽局)、発生源周辺局は平尾小学校局(平尾局)および聖賢小学校局(聖賢局)、沿道局は梅田新道交差点局(梅新局)および出来島小学校局(出来島局)である。

試料採取は、ポンプにガスメーターを接続して毎分 0.1L で 24 時間吸引して行った。ガスメーターの温度補正は 20°C、101.3kPa になるように行った。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの捕集は、DNPH 含浸カートリッジを 2 個接続し、その先端にオゾンスクラバーを接続して用いた。DNPH 含浸カートリッジへの水分凝縮を防ぐために加温装置を用いた。試料採取は、2007 年の 4 月から 2016 年 3 月にかけて月 1 回行った。

試料の採取後、DNPH 含浸カートリッジは 2 個連結したまま両端に栓をした後でガラスの遠沈管に格納、密栓し、アルミホイルで遮光したものを研究所へ運んだ。トラベルブランクは新品の DNPH 含浸カートリッジを試料と同様に密封し運んだ。

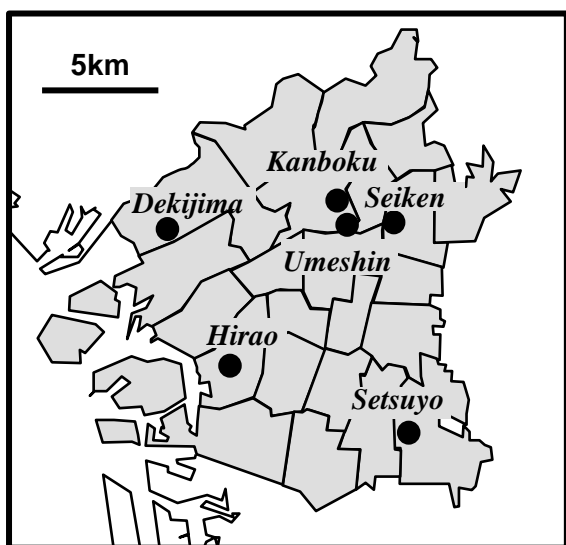


Fig.1 Sampling Points in Osaka City

4) 試験溶液の調製

接続した DNPH 含浸カートリッジは、1 段目、2 段目それぞれを別個にあらかじめアセトニトリル 5mL で洗浄した強カチオン交換樹脂カートリッジを接続し、5mL アセトニトリルで溶出させ、5mL メスフラスコに採取した。アセト

ニトリルで 5mL にメスアップしたのち、これを試験溶液とした。

5) HPLC の分析条件

分離用カラムはアジレント社製 ZORBAX Eclipse XDB-C18 2.1mm×150mm 粒径 5μm を用いた。移動相は A:蒸留水、B:アセトニトリルを用い A/B 70/30(5分)-35分-30/70-0/100(5分)-70/30(10分)でグラジエントを行った。流速は 0.25mL/分、カラム温度は 40°C、注入量 5μL で行った。検出器は紫外-可視吸光光度計(UV-VIS)を用い、検出波長は 360nm とした。使用したアルデヒド標準原液は、13 種のアルデヒド・ケトン-DNPH 誘導体の混合溶液であり、その成分であるアセトンおよびクロトンアルデヒド-DNPH 誘導体の分離のためにこのグラジエント条件を用いた。ここでは、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドについての濃度変動を議論する。

6) 定量

アルデヒド標準原液(ホルムアルデヒド:40μg/mL、アセトアルデヒド:20μg/mL)を 25 倍にアセトニトリルで希釈し、標準溶液(それぞれ 1.6、0.8μg/mL)とした。検量線用標準溶液は標準溶液を段階的にアセトニトリルで希釈し、ホルムアルデヒドで 0.0128-1.6μg/mL、アセトアルデヒドで 0.0064-0.8μg/mL の濃度範囲で 8 段階作成した。

7) 検出下限(MDL)および定量下限(MQL)の算出

新品の DNPH 含浸カートリッジにホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド含まれていることから、含有量をもとに MDL および MQL を求めた。含有量は、新品のカートリッジについて試料と同様の操作を 6 回行い、それぞれの含有量を求め、大気中濃度に換算した。それらの値から求めた標準偏差(SD)の 3 倍を MDL、10 倍を MQL とした。この算出は DNPH 含浸カートリッジのロットが変わるごと(およそ 1 年に 1 回程度)に行った。

III 結果

1) MDL および MQL の算出

MDL および MQL を算出した一例を Table 1 に示した。環境省のマニュアルに示されているホルムアルデヒドの目標定量下限値(0.08μg/m³)は、Table 1 にあるようにクリアできていない。しかし、暫定目標定量下限値(0.8μg/m³)はクリアできている。これは、毎年同じ傾向であった。目標定量下限値をクリアするためには、使用している DNPH 含浸カートリッジのホルムアルデヒドの含有量の低減が課題となる。アセトアルデヒドに関しては目標定量下限値である 0.5μg/m³をクリアしている。

Table 1 MDLs and MQLs of Formaldehyde and Acetaldehyde

	Formaldehyde μg/m ³	Acetaldehyde μg/m ³
Blank1	0.10	0.13
Blank2	0.13	0.16
Blank3	0.18	0.18
Blank4	0.15	0.20
Blank5	0.13	0.19
Blank6	0.12	0.17
SD(σ)	0.026	0.025
MDL(3σ)	0.08	0.08
MQL(10σ)	0.26	0.25

2) 年度ごとの平均濃度

2007-2015 年度における各測定局（一般環境局、発生源周辺局、沿道局）におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの各年度平均濃度の変動を Fig.2 に示す。また Fig.2 には同時に環境省環境管理局が公開している平成 26 年度有害大気汚染物質モニタリング調査報告[7]に示されている各測定局の全国平均値を示している。現在公開されている全国平均値の最新データは、2014 年までである。塗りつぶしたものが大阪市の平均値を、白抜きが全国平均値を、左側はホルムアルデヒド、右側はアセトアルデヒドを表している。今後は、全国平均値および大阪市の結果がそろっている 2007-2014 年度について議論を進める。

2007-2014 年度における大阪市内大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの濃度は、すべて全国平均値を上回っている。

ホルムアルデヒドの各測定局における全国平均値は、2007-2014 年度を通して、沿道局で最も高く、一般環境局および発生源周辺局ではほぼ同程度で推移していた。これに対して、大阪市は各測定局の濃度順位は年度ごとに異なっており、必ずしも沿道で高くはなかった。

アセトアルデヒドにおいても全国平均値は、2007-2014 年度を通して沿道局で濃度が高く、他の局はほぼ同濃

度で推移していた。ホルムアルデヒドと比較すると沿道局と他の 2 局との濃度差は小さかった。大阪市内においても、同様に 2007-2014 年度を通して沿道局で濃度が高かった。他の 2 局は 2011 年度までほぼ同濃度で推移しているが、2012 年度以降発生源周辺局の濃度が高くなっていた。

3) 経年変動

2007-2015 年度におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度変動を測定局ごとに Fig.3 に示す。各測定局の 2 か所の採取地点を同じグラフの中にプロットしている。

ホルムアルデヒドの濃度変動は、同じ測定局の 2 採取地点では濃度および変動はよく類似していた。各測定局の濃度変動は、2007-2009 年で沿道局の濃度が他の 2 局と比較して若干高い傾向があるが、それ以降は濃度および変動に大きな差は見られなかった。1 年間の変動をみると濃度は冬に低く、夏に高い傾向にあった。各測定局において、冬と夏の濃度比は、大きく変わらず、年度によって異なるが 2-5 倍程度であった。

アセトアルデヒドの濃度変動は、一般環境局および発生源周辺局の 2 採取地点ではよく類似していた。しかし、沿道局の 2 採取地点では 2011 年以降出来島局で濃度が高かった。各測定局の濃度変動は、ホルムアルデヒドと同様に 2007-2009 年で沿道局が若干高い傾向があるが、それ以降は沿道局の 2 採取地点で異なった。梅新局ではむしろ他の測定局より低い傾向にあるのに対して、出来島局は先に述べたように濃度が高い傾向にあった。夏と冬の濃度比は、出来島局を除いてホルムアルデヒドと同様に 2-5 倍程度であった。出来島局では 2011 年以降 7-10 倍程度と高かった。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドで冬に濃度が低く夏に高くなる傾向は他の道県においても報告されており[8-10]、同様の結果であった。

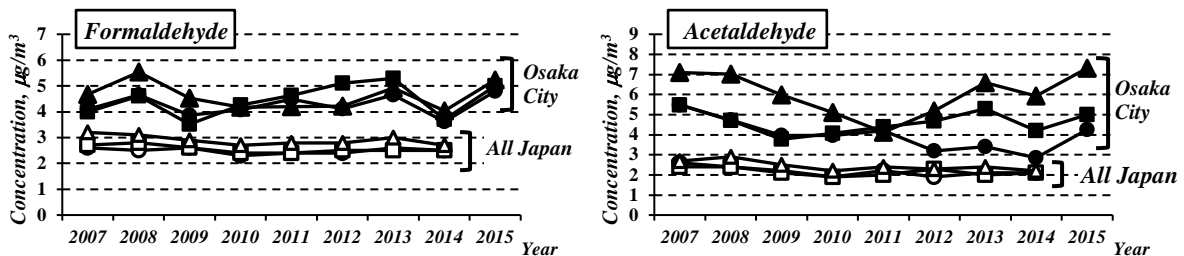


Fig.2 Annual Averages of Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations at Three Types of Monitoring Station in Osaka City and All Japan

● ○ : General ■ □ : Around the Source ▲ △ : Roadside

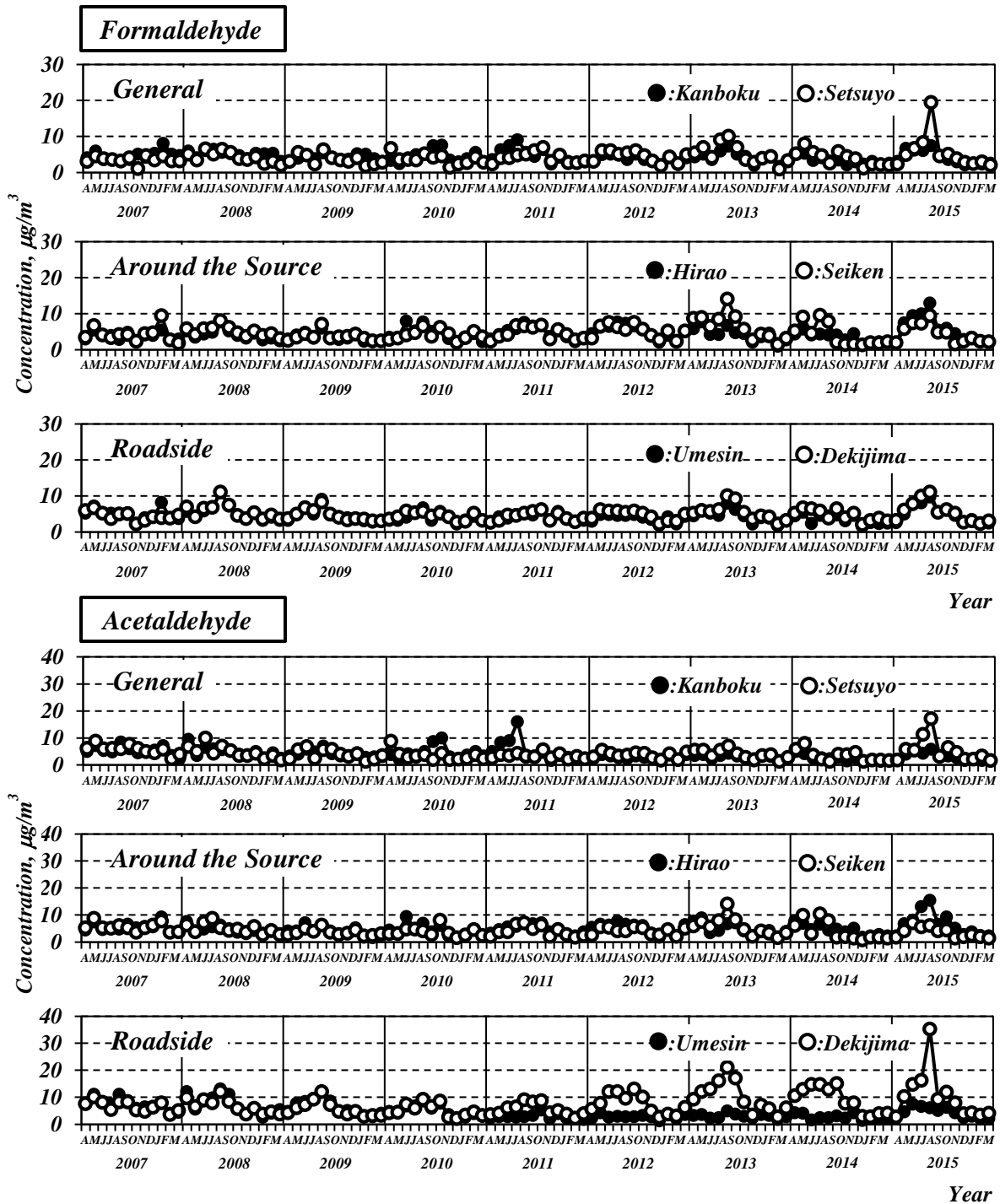


Fig.3 Monthly Variations of Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations at Three Types of Monitoring Station in Osaka City

4) ホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度差を見るために、アセトアルデヒドの濃度に対するホルムアルデヒドの濃度比の経年変動を各測定局別に Fig.4 に示した。1 以上でホルムアルデヒドの濃度が高いことになる。

一般環境局は、2 採取地点で変動に大きな差はみられなかった。2010 年以降は程度に差はあるが、夏に

1.5-2 で推移する傾向があった。特に 2012, 2013 年は顕著であった。

発生源周辺局は、2 採取地点で変動に大きな差はみられなかった。1 前後を推移していた。

沿道局は、2 採取地点で大きく異なった。2011 年以降梅田新道交差点局では、夏に高くなる一般環境局と同じ傾向がみられた。これに対して出来島小学校局では夏に低くなる逆の傾向がみられた。

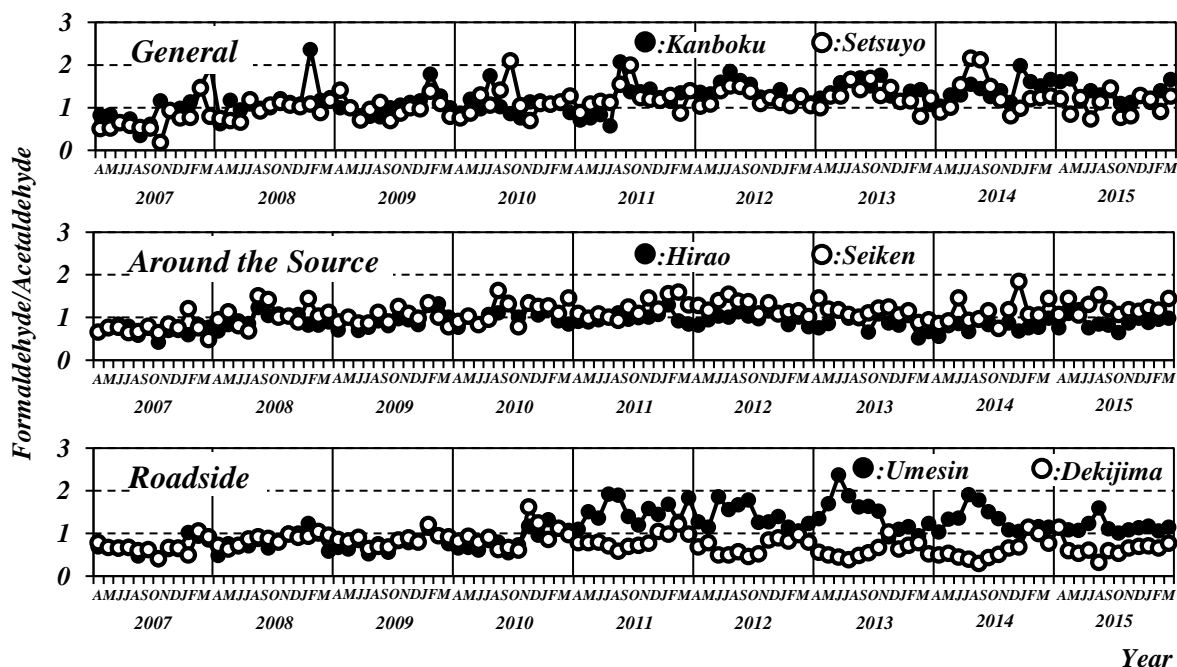


Fig.4 Ratio of Formaldehyde Concentrations to Acetaldehyde Concentrations at Three Types of Monitoring Station in Osaka City

IV 考察

大阪市内大気におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの 2007-2015 年度の濃度変動は出来島局のアセトアルデヒドを除いて大きな差は見られなかった。全国平均値では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに沿道局で高い傾向があり、大阪市とは若干異なっていた。2001 年度の PRTR をもとにしたホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの排出量の推定は、ともに自動車などの移動発生源からの排出が最も高く、それぞれ総排出量の 98.7%、93.9%を占めている[11,12]。一方自動車排ガス中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを測定した報告では、ガソリン車よりディーゼル車で濃度が高かったとしている[5]。発生源を自動車と考え、採取地点付近の 2005 年度の交通量調査結果[13]をもとにホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度との関連を考察した。

採取地点の三方もしくは四方を囲む交通量調査地点のある幹線道路の交通量の和を求めた。3 つまたは 4 つの幹線道路から一つの調査地点を選択した。その際と同じ幹線道路路上に調査地点が複数ある場合は、採取地点に近いほうとした。交通量は調査地点を 24 時間に通過した自動車の台数で示した。ディーゼル車で排出量が多いことから大型車の台数も () 内に示した。こうして求めた各採取地点の交通量は菅北局で 131,054 (24,035) 台、摂陽局で 100,548 (11,532) 台、平尾局で 130,100 (32,792) 台、聖賢局で 85,977 (9,228) 台、梅新局で 105,038 (7,857) 台、出来島局で 172,619 (42,695) 台であった。沿道局の出来島局で自動車および大型車の台

数が、最も多いが、他の採取地点より大きく突出していることもなく、そのため、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度が、採取地点で大きな差がなかったと考えられる。

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの 2007-2015 年度の季節変動は、冬で低く、夏で高くなっている。これは、夏に二次生成が行われていること[6]によると考えられる。ホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比の季節変動も冬で低く、夏で高くなっている。濃度比の季節変動は二次生成の程度がホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドで異なることを示している。今回の結果では濃度比が 1 以上であることから、ホルムアルデヒドの濃度が高くなっている。この結果は他の道県の結果[8-10]と一致し、二次生成の程度はホルムアルデヒドが高い[6]といった結果とも一致する。先にも述べたようにこれらの傾向は出来島局のアセトアルデヒドを除いた傾向である。出来島局のアセトアルデヒドは 2011 年以降ホルムアルデヒドより濃度が高い傾向があった。他の地点と同様に季節変動も見られる。アセトアルデヒドの主な用途の一つは酢酸エチルの原料であり[2]、酢酸エチル系の接着剤に含まれる。出来島局のごく近くでこうした接着剤が使用されていたとすれば、夏に揮散しやすいことからアセトアルデヒドの濃度が高く、季節変動を示す理由になるものと考えられる。

謝辞 本研究は環境局環境管理部環境管理課の依頼調査「有害大気汚染物質の環境モニタリング調査」として実施したものである。関係各位の皆様深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省. 物質に関する基本事項 [37] ホルムアルデヒド. <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/03/37.pdf>
- 2) 環境省. 物質に関する基本事項 [2] アセトアルデヒド. <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/03/02.pdf>
- 3) 雨谷敬史, 大浦健, 杉山智彦, 房家正博, 松下秀鶴. 富士市・夏季におけるアルデヒド類による室内外の汚染実態調査. *室内環境学会誌* 2000; **3**: 35-43.
- 4) 田中礼子, 内山茂久, 稲葉洋平, 櫻田尚樹. 横浜市周辺の公共建築物と一般住宅における室内環境中化学物質濃度. *環境化学* 2016; **26**: 9-19.
- 5) 村上雅彦, 横田久司. 自動車排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の排出実態. *東京都環境科学研究所年報* 2004. 49-56.
- 6) 坂本和彦, 児島登貴子, 原誠志, 大塚壮一, 岩本一星, 八巻直臣. 夏季における大気中脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドの一次排出と二次生成. *環境化学* 1993; **3**: 729-737.
- 7) 環境省. 平成 27 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告. https://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/risk/pdf_hyoukasho/011riskdoc.pdf
- 8) 立野英嗣, 枝花孝昭, 畠山久史, 山本優, 向原紀彦, 藤田晃三. 大気中のアルデヒド類・ケトン類濃度について. *札幌市衛研年報* 1998; **25**: 59-63.
- 9) 中村研二, 山川雅弘, 佐来栄治, 市岡高男, 早川修二. 大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの状況. *三重保環研年報* 2001; **3**.
- 10) 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* 2016; **41**: 15-20.
- 11) 新エネルギー・産業技術開発機構. 化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.71 ホルムアルデヒド 2006. https://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/risk/pdf_hyoukasho/310riskdoc.pdf
- 12) 新エネルギー・産業技術開発機構. 化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.61 アセトアルデヒド 2006. https://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/risk/pdf_hyoukasho/011riskdoc.pdf
- 13) 大阪市. 大阪市内の道路の交通量について. <http://www.city.osaka.lg.jp/kensetsu/page/0000023927.html>

(WEB サイトの内容は 2016 年 7 月 1 日に確認した)