

## 18. 大気環境中におけるアルデヒド類の濃度変動

上堀美知子・今村 清・服部幸和

### 1. 目的

アルデヒド類の中でホルムアルデヒド(FA)、アセトアルデヒド(AA)及びアクロレイン(ACR)等は揮発性の強い刺激臭を有する常温で液体の物質であり、呼吸からの吸入暴露、飲料水及び食物からの経口暴露等人に対する健康影響が懸念されている。FA 及び AA は全国的なモニタリング調査が実施されているが、ACR 等他のアルデヒド類については環境濃度及び環境中での挙動等についてはほとんど知られていない。そこで、アルデヒド類の分析法として、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン法に代わる *o*-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシルアミン(CNET)法<sup>1)</sup>により、これらの濃度を測定するとともに、環境大気中における ACR 等の時間的な濃度を測定し、大気中における挙動及び大気汚染物質との関係について検討した。

### 2. 方法

試料採取地点は大阪府環境農林水産総合研究所(屋上)、試料採取は 2007 年 5 月 11 日～19 日の 6 日間にわたり、9:00～15:00 の間は 2 時間毎、15:00～9:00 の間は 3 時間毎に行った。大気試料の捕集は、CNET-カートリッジにミニポンプ(柴田科学製 MP-Σ30)を用いて、流速 200mL/min で吸引捕集した。大気試料を採取した CNET-カートリッジはアセトニトリルで溶出し、大気中のアルデヒド類濃度は、溶出液を LC/MS/MS の ESI-positive 法で測定して算出した。分析対象成分は FA、AA、ACR、クロトンアルデヒド(CrA)、メタアクロレイン(MeAc)及びベンズアルデヒド(BzA)の 6 成分である。

### 3. 結果及び考察

アルデヒド類の大気中濃度：測定期間中の 6 日間について、2～3 時間毎に大気を捕集して ACR 等アルデヒド類の濃度を測定した。なお、各成分の濃度は 2～3 時間捕集により求めた。各成分の濃度の平均値は、FA : 7.02、AA : 3.9、ACR : 0.18、CrA : 0.16、MeAc : 0.09 及び BzA : 0.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。各成分の濃度は 1 日の中で時間変動が大きいこと、また、例えば、ACR の時間変動の傾向は通勤時間帯である朝方及び夕方から深夜に高く、オキシダント濃度が高くなる日中は低くなる傾向にあることがわかった。これまで、CrA、MeAc 及び BzA についての報告例はないが、ACR と類似の挙動を示した。一方、FA と AA は類似の挙動を示し、日中に増加し深夜から朝方に低くなる濃度変動を示した。

アルデヒド類と大気汚染物質との相関関係：FA 等アルデヒド類と NO、CO 等大気汚染物質<sup>2)</sup>との相関関係(相関係数：r)について求めた(表 1)。

### 4. 結論

大気環境中でアルデヒド類は物質により異なる挙動を示し、また、1 日の中でも時間的な濃度変動を示した。FA は燃焼由来の一次汚染物質であるが、O<sub>x</sub> と正の相関を示し日中では光化学反応により増加したものと考えられた。ACR は朝方及び深夜に上昇した。FA 同様、自動車から排出される燃焼由来の一次汚染物質によるものであり、日中では光化学反応により速やかに分解することを示している。環境中における挙動を解明するためには時間分解能の高い測定が重要である。

表 1. アルデヒド類と大気汚染物質との相関係数

	FA	AA	AC	CrA	MeAc	BzA	NO	NO <sub>2</sub>	NOx	CO	O <sub>x</sub>	TEMP	HUM	SR	SPM	CH4	NMHC
FA	1.00	0.66	-0.18	-0.09	0.24	0.46	-0.23	-0.39	-0.37	-0.29	0.64	0.42	-0.25	0.53	0.21	-0.54	-0.24
AA		1.00	0.20	0.33	0.47	0.68	0.21	0.07	0.12	0.14	0.18	-0.40	-0.30	0.57	0.16	-0.06	0.09
AC			1.00	0.80	0.45	0.39	0.51	0.80	0.77	0.82	-0.54	0.10	0.12	-0.09	0.31	0.54	0.80
CrA				1.00	0.58	0.54	0.57	0.77	0.77	0.80	-0.43	0.25	0.05	0.03	0.36	0.55	0.78
MeAc					1.00	0.62	0.46	0.36	0.42	0.39	-0.35	0.11	-0.02	0.31	-0.06	0.27	0.42
BzA						1.00	0.37	0.32	0.36	0.42	0.00	0.34	-0.24	0.43	0.14	0.12	0.43
NO							1.00	0.66	0.82	0.63	-0.53	0.07	0.00	0.39	0.03	0.47	0.53
NO <sub>2</sub>								1.00	0.97	0.92	-0.67	0.16	0.13	-0.05	0.34	0.60	0.77
NOx									1.00	0.90	-0.68	0.14	0.10	0.09	0.26	0.60	0.75
CO										1.00	-0.58	0.16	0.21	-0.10	0.44	0.64	0.87
O <sub>x</sub>											1.00	-0.52	-0.29	0.28	0.26	-0.80	-0.52
TEMP												1.00	-0.52	0.48	0.58	-0.47	0.08
HUM													1.00	-0.46	0.35	0.35	0.25
SR														1.00	0.04	-0.39	-0.20
SPM															1.00	-0.07	0.39
CH4																1.00	0.67
NMHC																	1.00

### 【参考文献】

- 1) 上堀美知子、今村清、服部幸和、坂東 博: 第 16 回環境化学討論会 講演要旨集
- 2) 大阪府大気汚染常時測定局測定結果、[http://www.epcc.pref.osaka.jp/center/public/taiki\\_sokutei/](http://www.epcc.pref.osaka.jp/center/public/taiki_sokutei/)



# 大気環境中におけるアルデヒド類の濃度変動

○上堀美知子, 今村 清, 服部幸和 (環境情報部環境調査課)

## 【はじめに】

大気環境中に存在するホルムアルデヒド(FA)、アセトアルデヒド(AA)及びアクロレイン(ACR)等は揮発性の強い刺激臭を有する常温で液体、呼吸からの吸入暴露、飲料水及び食物からの経口暴露等人に対する健康影響が懸念されている。

大気汚染防止法では有害大気汚染物質とされ、化学物質排出把握管理促進法(PRTR)及び化学物質審査規制法(化審法)の指定物質でもある。

環境大気中においてこれらは光化学反応により、炭化水素からオゾン、パーオキシアセチルナイトレート(PAN)やホルムアルデヒドとともに生成する。ACRは反応性が高いのでOHラジカル及びオゾンとの反応や光により分解すると言われている。

FA及びAAは全国的なモニタリング調査が実施されているが、ACR等については環境濃度及び環境中での挙動等についてはほとんど知られていない。

本報では、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシルアミン(CNET)法を用いて環境大気中におけるACR等の時間的な濃度を測定し、大気中における挙動及び大気汚染物質との関係について検討した。

## 【調査方法及び分析法】

試料採取地点：大阪府環境農林水産総合研究所(屋上)

試料採取時間：平成19年5月11日～19日

9:00～15:00の間は2時間毎

15:00～9:00の間は3時間毎

大気試料の捕集：CNET-カートリッジにミニボンブ(柴田科学製MP-Σ30)を用いて、流速200mL/minで吸引捕集。



測定：液体クロマトグラフ/三連四重極型質量分析計(LC/MS/MS)

LC：Shimadzu LC 10ADvpシリーズ  
MS/MS：Applied Biosystems社製API3200

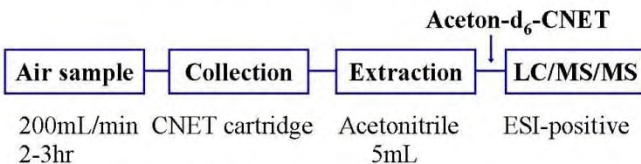


Fig.1 Flow of analytical method

## 【結果】

Table 1 アルデヒド類と大気汚染物質との相関関係 p-value ≤ 0.01

	FA	AA	ACR	CrA	MeAC	BzA	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	O <sub>x</sub>	NMHC
FA	1.00	0.66	-0.18	-0.09	0.24	0.46	-0.23	-0.39	-0.37	-0.29	0.64	-0.24
AA		1.00	0.20	0.33	0.47	0.68	0.21	0.07	0.12	0.14	0.18	0.09
ACR			1.00	0.80	0.45	0.39	0.51	0.80	0.77	0.82	-0.54	0.80
CrA				1.00	0.58	0.54	0.57	0.77	0.77	0.80	-0.43	0.78
MeAC					1.00	0.62	0.46	0.36	0.42	0.39	-0.35	0.42
BzA						1.00	0.37	0.32	0.36	0.42	0.00	0.43
NO							1.00	0.66	0.82	0.63	-0.53	0.53
NO <sub>2</sub>								1.00	0.97	0.92	-0.67	0.77
NO <sub>x</sub>									1.00	0.90	-0.68	0.75
CO										1.00	-0.58	0.87
O <sub>x</sub>											1.00	-0.52
NMHC												1.00

FA: Formaldehyde, AA: Acetaldehyde, AC: Acrolein, CrA: Crotonaldehyde, MeAC: Methacrolein, BzA: Benzaldehyde, NO: Nitrogen monoxide  
NO<sub>2</sub>: Nitrogen dioxide, NO<sub>x</sub>: Nitrogen oxides, CO: Carbon monoxide, O<sub>x</sub>: Oxidant  
NMHC: Non-methane hydrocarbons, TEMP: Temperature, SR: Solar Radiation

### 【参考文献】

上堀美知子, 今村清, 服部幸和, 坂東 博: CNET誘導体法を用いる環境大気中アクロレインのLC/MS/MSによる定量, 環境化学, Vol.18, No.1, p73 (2008)  
大阪府大気汚染常時測定局測定結果: [http://www.epcc.pref.osaka.jp/center/public/taiki\\_sokutei/](http://www.epcc.pref.osaka.jp/center/public/taiki_sokutei/)

## 【結果】続き

アルデヒド類の大気中濃度及び変動

○各成分の濃度の平均値 (濃度は2～3時間捕集により求めた。)

FA:7.0, AA:3.9, ACR:0.18, CrA:0.16,

MeAC:0.09, BzA:0.55µg/m<sup>3</sup>

○FAは、日中に増加し深夜から朝方に低くなる濃度変動を示し、O<sub>x</sub>と正の相関を示した。

○ACR濃度は1日の中で時間変動が大きく、朝方及び夕方から深夜に高く、オキシダント濃度が高くなる日中は低くなる傾向。

○ACRはNO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO及びNMHCと正の相関を示し、O<sub>x</sub>とは負の相関を示した。

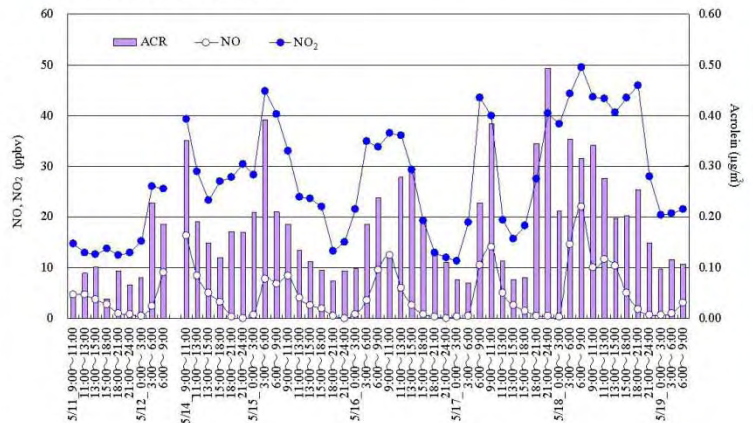


Fig.2 Variations of acrolein, nitrogen oxide and nitrogen dioxide concentrations in ambient air.

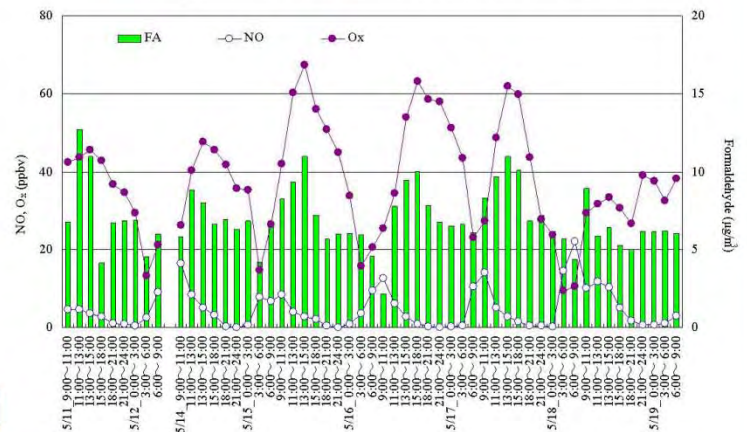


Fig.3 Variations of formaldehyde, nitrogen oxide and oxidant concentrations in ambient air.

## 【まとめ】

- 大気環境中でアルデヒド類は物質により異なる挙動を示した。
- FA, AA及びACR等の環境大気中濃度は1日の中でも時間的な変動を示した。
- FAは燃焼由来の一次汚染物質であるが、O<sub>x</sub>と正の相関を示し日中では光化学反応により増加したものと考えられた。
- ACRは朝方及び深夜に上昇した。FA同様、自動車から排出される燃焼由来の一次汚染物質によるものであり、日中では光化学反応により速やかに分解することを示している。
- 環境中における化学物質の環境基準に係る問題を評価するためには24時間の平均値が必要であるが、環境中における挙動を解明するためには時間分解能の高い測定が重要である。

