

京都市における大気中アルデヒド類の測定

山本暁人¹, 松本正義¹, 友膳幸典¹, 三輪真理子¹, 三原啓子¹

Monitoring Results of Aldehydes in Ambient Air in Kyoto City

Akito YAMAMOTO, Masayoshi MATSUMOTO, Yukinori YUZEN, Mariko MIWA, Keiko MIHARA

Abstract : From October 1997 to March 2003, 24hr-concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere were measured once a month at four sampling points in Kyoto city. The results were summarized as follows;

(1) The annual average 24hr-concentrations showed that formaldehyde was higher than acetaldehyde at every sampling point. Among various sampling points, the ShijoOmiya point, which is located roadside, showed the highest concentrations.

(2) The high concentrations of aldehydes at the Mibu point in summer were largely due to photochemical reaction, and those at the ShijoOmiya point all the year round were due to vehicle exhaust gas.

Key words : 有害大気汚染物質 Hazardous air pollutants, ホルムアルデヒド Formaldehyde, アセトアルデヒド Acetaldehyde, オキシダント Oxidant

I はじめに

平成8年(1996年)5月に一部改正された大気汚染防止法に基づき、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気汚染の原因となるものとして有害大気汚染物質234種類のリストが作成された。そのうち22物質が優先的に対策に取り組むべき「優先取組物質」として指定され、これらの環境大気中における濃度の実態把握を目的とした「有害大気汚染物質モニタリング調査」が開始された。京都市においても平成9年10月より市内3地点において、16物質について毎月一回の割合でモニタリングを開始し、平成13年度からは、19物質の測定を行っている。

優先取組物質の中に、ホルムアルデヒド(以下FAと表す)とアセトアルデヒド(以下AAと表す)がある。これら2物質は、平成11年(2000年)7月に公布された化学物質排出把握管理促進法に基づくPRTR制度(化学物質排出移動量届制度)の対象化学物質にも指定されている。それによると、全国でFAは27,886トン、AAは9,743トンの年間排出量が推計されており、特にFAにおいては届出排出量と届出外排出量の合計推計値では上位10物質に入る程である^{1, 2)}。

本報ではFAとAAについて、これまでの調査結果をまとめ、各調査地点における特徴などの検討を行った。

II 調査方法

1. 調査地点と調査期間

調査地点および調査期間は表1に示す4地点で、毎月一回24時間採取を行った(以下、衛生公害研究所を衛公研、自排大宮局を四条大宮、久世工業団地を久世、山ノ内浄水場を山ノ内と表す)。なお、各月の試料採取は、全ての地点において同じ日に行った。

2. 測定方法

環境庁の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの固相捕集-高速液体クロマトグラフ法³⁾に準拠し、次のように測定した。

試料を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充填した捕集管に吸引し、試料中のFA及びAAをヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集する。このヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで抽出した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて測定した。表2に、HPLCの分析条件を示した。

3. 大気汚染常時監視システムのデータ

解析のため使用したオキシダント(Ox)濃度値は大気汚染常時監視システム壬生局(測定地点は衛公研:以下壬生局と表す)、一酸化炭素(CO)濃度値は大気汚染常時監視システム大宮局(測定地点は四条大宮:以下大宮局と表す)のそれぞれ速報値を用いた。

¹ 京都市衛生公害研究所 環境部門

表 1 調査地点及び調査期間

調査地点名(所在地)	地域分類	調査期間
衛生公害研究所(京都市 中京区 壬生東高田町)	一般環境	1997年10月(平成9年度)～2003年3月(平成14年度)
自排大宮局(京都市 中京区 錦大宮町)	沿道	1997年10月(平成9年度)～2003年3月(平成14年度)
久世工業団地(京都市 南区 久世築山町)	発生源周辺	1997年10月(平成9年度)～1999年3月(平成10年度)
山ノ内浄水場(京都市 右京区 山ノ内五反田町)	発生源周辺	1999年4月(平成11年度)～2003年3月(平成14年度)

表 2 HPLC分析条件

使用カラム	STR ODS-II (信和化工) 150L×4.6mmI.D.
カラム温度	40℃
移動相	アセトニトリル：水=60：40
流速	1.0mL/min
試料注入量	20μL
検出器	UV-VS検出器 360nm

Ⅲ 結果と考察

1. 経年変化

FA 及び AA 各成分の地点別経年変化を表 3, 4 に示した。ただし、平成 9 年度は 10 月から半年間のデータであり、季節によるデータ数の偏りを避けるため、測定期間の平均値の計算には入れず、() 付けして参考値とした。

表 3 ホルムアルデヒドの経年変化

年度	H9	H10	H11	H12	H13	H14	平均
衛公研	(6.2)	4.7	4.1	4.9	4.0	2.8	4.1
四条大宮	(8.0)	6.9	5.3	7.6	6.2	4.3	6.1
山ノ内	—	—	3.9	5.2	4.0	2.5	3.9
久世	(8.1)	4.7	—	—	—	—	4.7
全国平均値 ⁴⁾	(4.0)	3.6	3.1	3.5	3.6	—	—

単位：μg/m³

表 4 アセトアルデヒドの経年変化

年度	H9	H10	H11	H12	H13	H14	平均
衛公研	(2.0)	3.5	2.7	3.2	3.0	3.2	3.1
四条大宮	(2.4)	4.6	3.3	4.5	3.9	4.1	4.1
山ノ内	—	—	2.8	3.3	3.2	2.9	3.1
久世	(2.6)	3.4	—	—	—	—	3.4
全国平均値 ⁴⁾	(3.4)	3.1	2.7	2.7	2.7	—	—

単位：μg/m³

地点ごとの年平均濃度をみると、FA 及び AA ともにすべての年度で四条大宮 (FA4.3～7.6 μg/m³, AA3.3～4.6 μg/m³,) が一番高かった。衛公研 (FA2.8～4.9 μg/m³, AA2.7～3.5 μg/m³,) と山ノ内 (FA2.5～5.2 μg/m³, AA2.8～3.3 μg/m³,) は、ほぼ同様の値を示した。また、全国と

比較すると、いずれの地点においても、FA 及び AA の 2 物質とも全国平均値を少し上回っていた。

FA と AA の PRTR データによる推計値 (文献 1, 2 を参考にして作成) を図 1 に示す。これによれば、FA も AA も発生源として自動車からの排出量の割合が全体の 3/4 以上占めていることがわかる。これより、四条大宮が他の 2 地点に比べ年平均値が高かったのは、測定地点が沿道にあり、自動車排出ガスの影響が大きいと推測した。

地点ごとの年平均濃度の変動率は、FA では 20.0～28.3 %, AA では 7.5～12.5% であった。FA の方が年平均値の変動は大きかったが、いずれも 30% 以内であった。

2. 季節変動

各地点ごとに平成 10 年度以降 5 年間の月別平均値を計算し、各成分の季節変動をそれぞれ図 2, 3 に示し、地点ごとの各成分の相関係数を表 5, 6 に示した。ここで、久世は一年のみのデータとなるので省略した。また、山ノ内は平成 11 年度から 4 年間の平均値を示した。

地点ごとの季節変動は、2 物質とも四条大宮が年間を通じて高い値を示した。また、地点により濃度差はあるものの、3 地点とも同様の季節変動を示した。そして、各地点とも変動幅は AA に比べて FA の方が大きかった。

相関係数を見てみると、FA 及び AA はそれぞれ 3 地点間で有意な相関が認められた。そこで各成分ごとの季節変動を把握するため、地点ごとの月別平均値を平均し、図 4 に示した。

FA は夏季を中心とした 6～9 月にかけて高い値 (5.2～8.1 μg/m³) を示し、冬季を中心とした 11～3 月にかけて低い値 (2.8～3.7 μg/m³) を示した。AA は 7 月と 9 月において高い値 (4.2～4.7 μg/m³) を示し、12～3 月にかけて低い値 (2.2～3.2 μg/m³) を示した。また、FA 及び AA ともに 8 月は前後の月に比べ低い値を示し、特徴のある変化が見られた。

3. 常時監視大気汚染物質との相関

大気中のアルデヒド類は、自動車などによる一次排出によるもののほか、大気中の他の物質が光化学反応により二次生成物質としてアルデヒド類に変化する過程が知られている。また、アルデヒド類と同様に光化学反応により発生する Ox や自動車排出ガスの影響が大きい CO などの物質

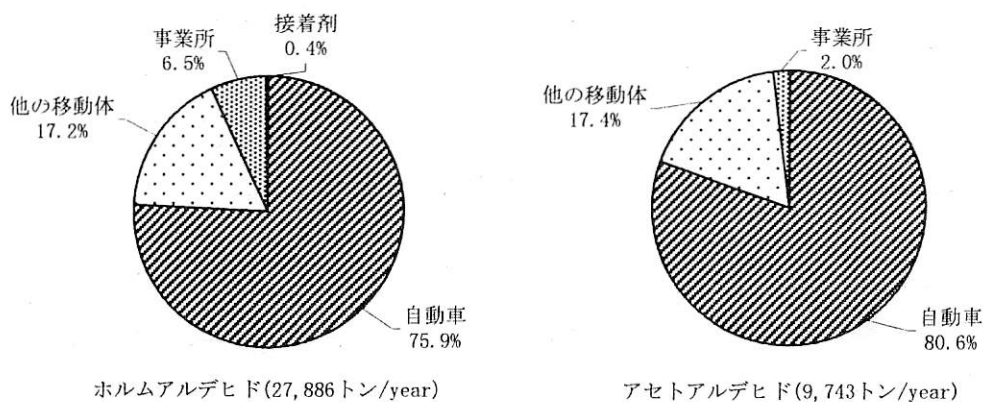


図1 FA及びAAのPRTRデータによる年間排出量推計値

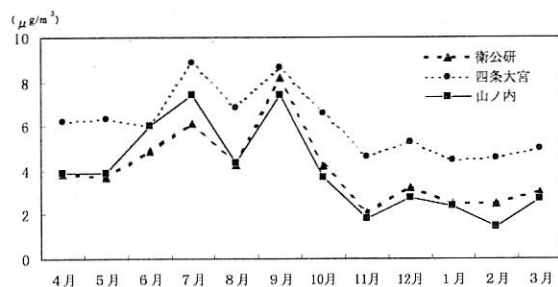


図2 ホルムアルデヒドの季節変化

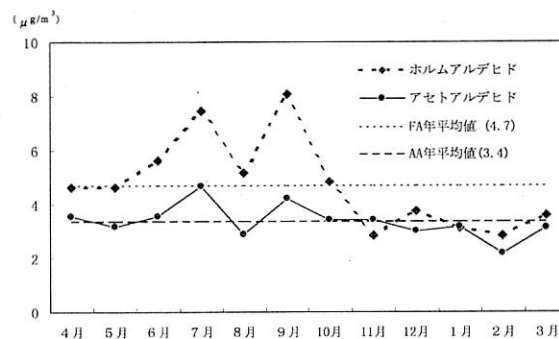


図4 3地点の平均値による季節変化

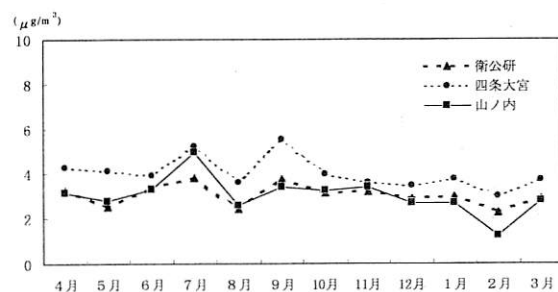


図3 アセトアルデヒドの季節変化

表5 ホルムアルデヒドにおける地点間の相関係数(n=46)

	衛公研FA	四条大宮FA	山ノ内FA
衛公研FA	1		
四条大宮FA	0.912**	1	
山ノ内FA	0.914**	0.944**	1

**1%有意

表6 アセトアルデヒドにおける地点間の相関係数(n=46)

	衛公研AA	四条大宮AA	山ノ内AA
衛公研AA	1		
四条大宮AA	0.717**	1	
山ノ内AA	0.889**	0.697**	1

**1%有意

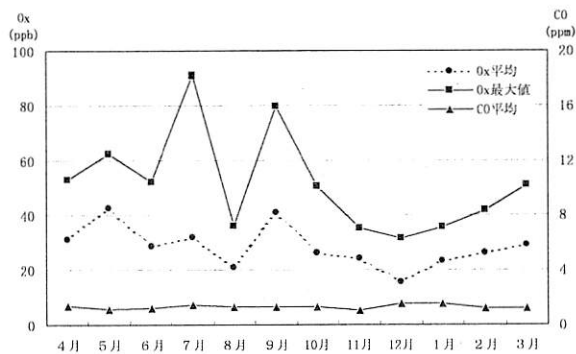


図5 常時監視データの季節変化

とアルデヒド類との相関関係を利用し、大気中のアルデヒド類の発生の寄与について推定したものが報告されている^{5)~8)}。そこで、京都市におけるアルデヒド類の発生の寄与について、大気汚染常時監視システムのOxとCOの最近三年間(平成12年度~平成14年度)のデータを用いて検討した。OxとCOの季節変動を図5に示した。

表7 アルデヒド類とオキシダントの相関係数

	通年 (n=36)		夏季 (n=8)		冬季 (n=9)	
	Ox平均値	Ox最高値	Ox平均値	Ox最高値	Ox平均値	Ox最高値
衛公研FA	0.373 *	0.749 **	0.751 *	0.829 **	0.030	0.258
衛公研AA	0.169	0.530 **	0.788 *	0.951 **	-0.113	0.050

*5 %有意, **1 %有意

1) アルデヒド類とオキシダント

アルデヒド類と Ox との相関を検討するため、Ox 濃度を測定している壬生局と衛公研のアルデヒド類の測定値について、通年、夏季（7～9月）、冬季（1～3月）に分けて解析した結果を表7に示した。なお、Ox の平均値と最高値は、試料を採取した二日間のそれぞれ1時間値の平均濃度と最高濃度を用いた。

通年では、FA 及び AA と Ox 最高値との間には1 %有意水準で相関が認められた。Ox の大部分はオゾン (O₃) である。大気中の O₃は光化学反応で発生するものと成層圏から対流圏に輸送されたものの両方があり、冬季から春季にかけては、光化学反応で発生するものより、成層圏からの寄与が大きくなる⁹⁾。表7より、相関を見てみると光化学反応の寄与が少ない冬季にはいずれの項目とも相関が認められず、光化学反応の寄与が大きくなる夏季では全ての項目において有意な相関が認められた。また、アルデヒド類と Ox 最高値の夏季における月別変動が類似しており、8月におけるアルデヒド類の濃度低下と Ox 最高値の濃度低下が同様に起こっていることがわかった。このことから、衛公研における FA 及び AA 濃度は夏季において光化学反応の影響を強く受けていると考えた。

2) アルデヒド類と一酸化炭素

アルデヒド類と CO の相関を検討するため、CO 濃度を測定している大宮局と四条大宮のアルデヒド類の測定値を解析した結果を表8に示した。なお、CO の平均値は、試料を採取した二日間の1時間値の平均濃度を用いた。

FA 及び AA と CO 平均値との間には5 %有意水準で有意な相関が認められた。これより、四条大宮におけるアルデヒド類の濃度は、年間を通して自動車排出ガスの影響を受けていると考えた。

表8 アルデヒド類と一酸化炭素の相関係数 (n=36)

	四条大宮	
	FA	AA
CO平均値	0.783 *	0.516 *

*5 %有意

IV まとめ

1997年10月から2003年3月まで京都市内4地点において、アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドを毎月一回24時間採取した。分析結果より、次のことが考えられる。

1. 物質間における年平均値は、各地点とも、AA よりも FA のほうが高い傾向を示した。そして2物質とも、沿道の測定地点である四条大宮が衛公研や山ノ内に比べて高い傾向を示した。これより、四条大宮では自動車排出ガスからの影響が大きいことが推測された。
2. 季節変動は、AA に比べて FA の方が変動幅が大きかった。また、地点により濃度差はあるものの、3地点とも同様の季節変動を示し、各成分とも夏季に高く、冬季に低い値を示す傾向にあった。
3. 衛公研では、特に夏季(7～9月)に、FA 及び AA の濃度と Ox 最高値との間で有意な相関が認められたことより、夏季における大気中のアルデヒド類の濃度は光化学反応による寄与が大きいと考えた。また、四条大宮では、アルデヒド類と CO との相関が認められ、四条大宮における大気中のアルデヒド類濃度は年間を通じて自動車排出ガスからの寄与があると考えた。

V 参考文献

- 1) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成13年度 P R T R データの概要-化学物質の排出量・移動量の集計結果(2003)
- 2) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成13年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要(2003)
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(1997)
- 4) 環境省環境管理局大気環境課：平成13年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について(2002)
- 5) 竹内和俊、他：道路沿道地域におけるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについて、千葉県環境研究所研究報告、30、15-21(1998)
- 6) 中村研二、他：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、三重県環境年報、3、100-104(2001)

- 7) 田子博, 他: 群馬県における有害大気汚染物質調査(Ⅲ)
-LC/MSによるアルデヒド類の測定-, 群馬県衛生環境
研究所年報, 34, 76-82(2002)
- 8) 土井由紀子, 他: 佐賀県における有害大気汚染物質調
査(平成9～13年度), 佐賀県環境センター所報, 16,
17-23(2002)
- 9) 吉野正敏, 他: 都市環境学事典, 114-132(1998)