

## 大気中のアルデヒド類・ケトン類濃度について

立野 英嗣 恵花 孝昭 畠山 久史 山本 優  
向原 紀彦 藤田 晃三

### 要 旨

札幌市では平成8年4月の大気汚染防止法の改正に伴い、平成9年8月から市内5地点で大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度のモニタリングを行っている。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの試料採取は2,4-DNPH捕集管を使用して行うが、この際他のアルデヒド類及びケトン類も同時に捕集される。そこでホルムアルデヒド、アセトアルデヒドと併せてこれらの物質について濃度調査を行った。

この結果、札幌市内の大気中からはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアセトンが検出されたが、その他のアルデヒド類、ケトン類は検出されなかった。また、その濃度は、ホルムアルデヒドが札幌市中央区の幹線道路沿線の調査地点では1.9～8.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、札幌市厚別区の調査地点では0.4～4.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドが幹線道路沿線では1.1～7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、厚別区では0.5～9.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトンが幹線道路沿線では4.0～27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、厚別区では1.6～19.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

さらに、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアセトンの濃度の間には、特に幹線道路沿線において強い相関関係が認められた。

### 1. 緒 言

札幌市では平成8年4月の大気汚染防止法の改正に伴い、平成9年8月から揮発性有機化合物9物質、アルデヒド類2物質、金属類5物質、多環芳香族炭化水素1物質の計17物質について市内5地点でモニタリングを行っている。試料採取及び分析は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>1),2)</sup> (以下「マニュアル」という)に従って行っている。このうち、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、2,4-DNPH捕集管を用いて試料の捕集を行い、アセトニトリルでヒドラゾン誘導体を溶出させ高速液体クロマトグラフで分析する方法が一般的である。しかし、DNPH捕集管による捕集では他のアルデヒド類、ケトン類も同時に捕集される。そこで、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのモニタリングで採取した大気試料中の他のアルデヒド類、ケトン類の濃度について調

査を行ったので、その結果を報告する。

### 2. 方 法

#### 2-1 試薬

TO-11 Carbonyl-2,4-DNPH Mix(SUPELCO社製)

アルデヒド類-2,4-DNPH(SUPELCO社製)

ケトン類-2,4-DNPH(SUPELCO社製)

アセトニトリル(高速液体クロマトグラフ用、和光純薬工業製)

#### 2-2 試料採取装置

試料採取装置

試料採取用ポンプ：ポンプセットSP201ACポンプセット(ジ-エルサイエンス社製)

ガスメータ：湿式ガスメータ-W-NK-1B(品川社製)

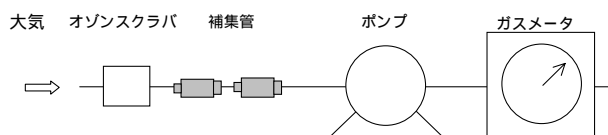
捕集管

DNPHカートリッジ：Xposure Aldehyde Sampler(Waters社製)

オゾンスクラバ：Sep-Pak Ozone Scrubber(Waters社製)

### 2-3 試料採取及び試験液の調製

マニュアルに示すとおりオゾンスクラバ及びDNPHカートリッジを2本直列につなぎ、図1のようにポンプ及び湿式ガスメータと接続し、毎分0.11の速度で24時間大気試料を捕集した。捕集を終えたDNPH捕集管の1段目にアセトニトリル5mlを入れた液体用シリンジを接続し毎分1mlの流速でアセトニトリルを捕集管内を通過させアルデヒド類のヒドラジン誘導体を10mlメスフラスコに溶出させた。次に2段目のDNPH捕集管についても同様の操作を行い、溶出液を先の溶出液とあわせた。溶出液にアセトニ



トリルを加え10mlにメスアップし、試験溶液とした。  
図1 DNPH捕集管によるアルデヒド類の試料捕集装置の概要

### 2-4 分析方法

高速液体クロマトグラフによる分析条件を表1に示した。マニュアルではグラジエント操作を行わず移動相を定流速で流しているが、われわれは他のアルデヒド類、ケトン類の一斉分析を行うため表2に

表1 高速液体クロマトグラフの分析条件

分析カラム：Inertosil ODS-3(250mm x 4.6mm)  
ジ・エルサイエンス社製  
移動相：アセトニトリル：水  
流速：1.0ml/min  
試料注入量：20 μl  
カラム温度：40  
検出器：吸光光度検出器（測定波長 360nm）

表2 グラジエント条件

	アセトニトリル：水	
0分	70	30
7分	70	30
12分	100	0
20分	100	0

に示したような低圧グラジエントによる分析方法を試みた。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 検量線の作成

TO-11 Carbonyl-2,4-DNPH Mix(SUPELCO社製)は15種のアルデヒド類、ケトン類を各々15 μg/mlの濃度に調製して販売されている。これをアセトニトリルを用いて希釈し、0.15 μg/ml ~ 0.75 μg/mlの5段階の標準液を作製し、高速液体クロマトグラフによる分析を行い、アルデヒド類の濃度とピーク面積とから検量線を作成した。図2にアルデヒド類15成分のクロマトグラムの一例を示したが、今回の分析条件ではトルアルデヒド3成分、ヘキサアルデヒドと2,5-ジメチルベンズアルデヒドについては分離が不充分であった。このためこれらの物質については個々に定量することとした。0.15 μg/ml ~ 0.75 μg/mlの濃度範囲ではいずれのアルデヒド類、ケトン類も相関係数0.99以上の良好な直線性を示した。

### 3-2 検出下限値及び定量下限値の算出

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについてはDNPH捕集管に操作ブランク値が存在するため

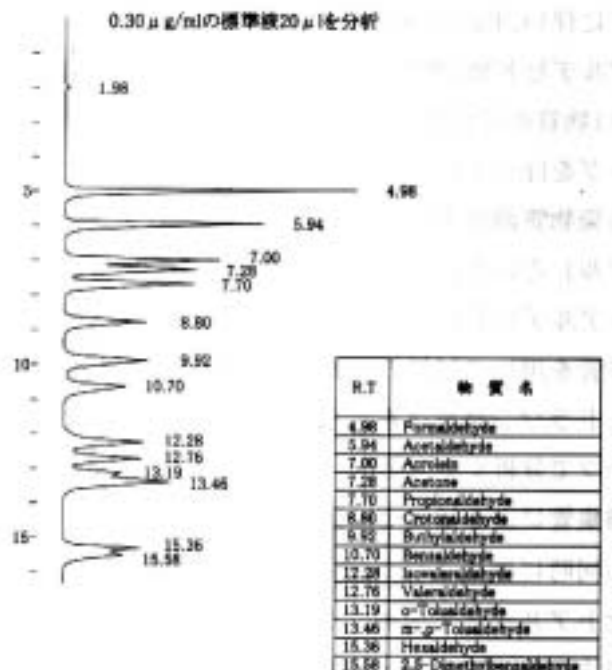


図2 TO-11 Carbonyl-DNPH Mixのクロマトグラム

操作ブランクを用い、他のアルデヒド類、ケトン類についてはDNPH捕集管に操作ブランク値が存在しないため検量線作成時の最低濃度の標準液を用いて5回の分析を行い、その分析結果の標準偏差( )を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした。

表3-1から表3-3に今回検討したホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアセトンの検出下限値と定量下限値を示した。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は0.08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (暫定値0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、今回の検討では暫定値はクリアできたが、目標定量下限値をクリアすることはできなかった。アセトアルデヒドについては目標定量下限値0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ をクリアできた。

表3-1 検出下限値・定量下限値の算出

	ホルムアルデヒド濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
ブランク 1	0.08
ブランク 2	0.09
ブランク 3	0.14
ブランク 4	0.12
ブランク 5	0.09
標準偏差( )	0.025
検出下限値(3倍)	0.075
定量下限値(10倍)	0.25

表3-2 検出下限値・定量下限値の算出

	アセトアルデヒド濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
ブランク 1	0.09
ブランク 2	0.08
ブランク 3	0.09
ブランク 4	0.18
ブランク 5	0.12
標準偏差( )	0.037
検出下限値(3倍)	0.111
定量下限値(10倍)	0.37

表3-3 検出下限値・定量下限値の算出

	アセトン濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
ブランク 1	3.54
ブランク 2	3.45
ブランク 3	3.49
ブランク 4	3.41
ブランク 5	3.45
標準偏差( )	0.049
検出下限値(3倍)	0.147
定量下限値(10倍)	0.49

### 3-3 環境試料の分析結果

札幌市中央区の幹線道路沿線1地点12試料、札幌市厚別区1地点11試料を分析したところホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアセトンは検出されたが、その他のアルデヒド類、ケトン類は検出されなかった。その濃度範囲は、ホルムアルデヒドが中央区の幹線道路沿線では1.9~8.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、厚別区の調査地点では0.4~4.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドが幹線道路沿線では1.1~7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、厚別区では0.5~9.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトンが幹線道路沿線では4.0~27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、厚別区では5.4~19.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

図3-1に中央区の幹線道路沿線、図3-2に厚別区の1地点におけるアルデヒド類、アセトン濃度の1年間の測定結果を示した。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度は最大でも10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であったが、アセトンの濃度はこれと比較して数倍程度高い値を示した。

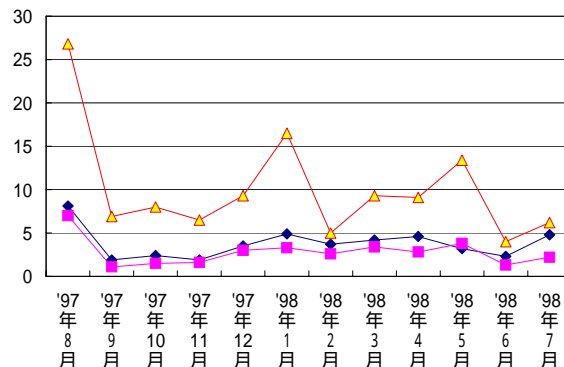


図3-1 アルデヒド・ケトン類濃度の年変動 (幹線道路沿線)

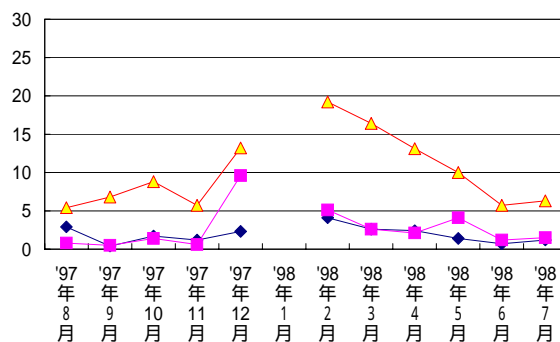


図3-2 アルデヒド・ケトン類濃度の年変動 (厚別区)

◆ ホルムアルデヒド濃度      ▲ アセトン濃度  
■ アセトアルデヒド濃度      単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

### 3-4 環境中におけるアルデヒド類,アセトン濃度の関係

図4-1に中央区の幹線道路沿線,図4-2に厚別区の調査地点におけるホルムアルデヒド濃度とアセトアルデヒド濃度との関係を示した。幹線道路沿線においては厚別区と比較して強い相関関係を示していた。また,図4-3に幹線道路沿線,図4-4に厚別区におけるホルムアルデヒド濃度とアセトン濃度との関係を示した。これについても幹線道路沿線においては,厚別区と比較して強い相関関係があった。このことは幹線道路におけるアルデヒド類,アセトンが同一の発生由来であり,厚別区では発生由来が多岐にわたっていることを示唆している。

### 4. 結 語

1) To-11 Carbonyl-2,4-DNPH Mixによるアルデヒド類,ケトン類の高速液体クロマトグラフによる分析では,一部のアルデヒド類を除き同時分析が可能であった。

2)ホルムアルデヒド,アセトアルデヒドほかすべてのアルデヒド類,ケトン類の検量線は $0.15 \mu\text{g/ml} \sim 0.75 \mu\text{g/ml}$ の範囲内で良好な直線性を示した。

3) マニュアルに示す目標定量下限値については,アセトアルデヒドはクリアできたが,ホルムアルデヒドは暫定値をクリアするにとどまった。

4) 札幌市内におけるホルムアルデヒドが幹線道路沿線では $1.9 \sim 8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,厚別区では $0.4 \sim 4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,アセトアルデヒドが幹線道路沿線では $1.1 \sim 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,厚別区では $0.5 \sim 9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,アセトンが幹線道路沿線では $4.0 \sim 27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,厚別区では $5.4 \sim 19.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

5) 幹線道路沿線においては厚別区と比較してホルムアルデヒド濃度とアセトアルデヒド濃度,ホルムアルデヒド濃度とアセトン濃度との関係のいずれもより強い相関関係が認められた。

本調査結果の一部は,平成10年10月青森県青森市で開催された第24回北海道・東北ブロック公害研究連絡会議で発表した。

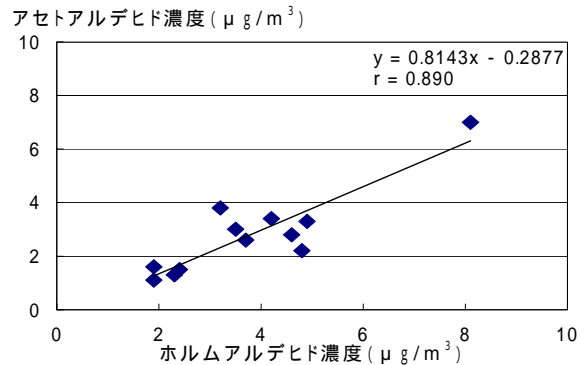


図4-1 ホルムアルデヒド濃度とアセトアルデヒド濃度の関係 (幹線道路沿線)

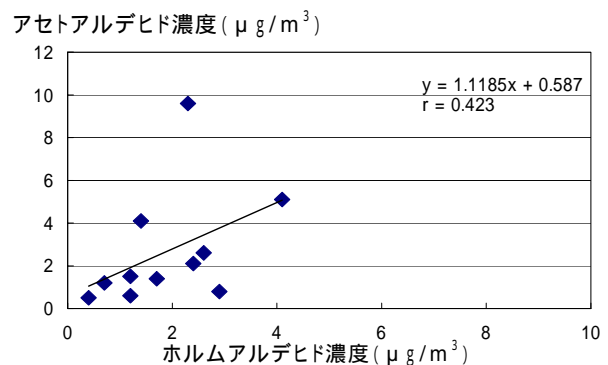


図4-2 ホルムアルデヒド濃度とアセトアルデヒド濃度の関係 (厚別区)

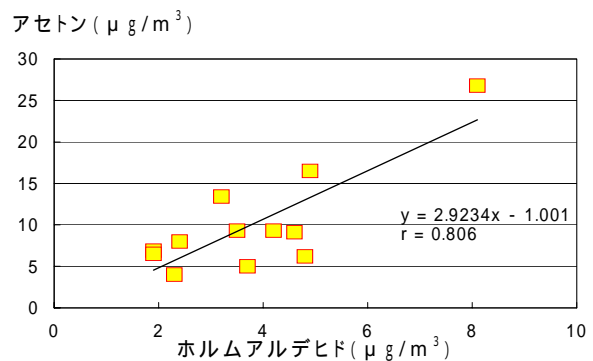


図4-3 ホルムアルデヒド濃度とアセトン濃度の関係 (幹線道路沿線)

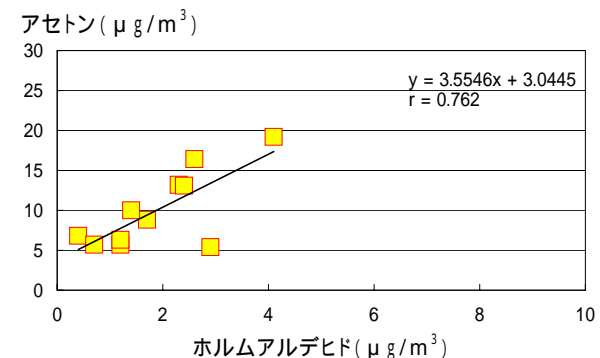


図4-4 ホルムアルデヒド濃度とアセトン濃度の関係 (厚別区)

## 5. 文 献

1) 環境庁大気保全局：有害大気汚染物質測定方法  
マニュアル,平成9年2月

2) 環境庁大気保全局大気規制課監修：有害大気汚  
染物質測定の実際

# Concentration of Aldehydes and Ketones in Urban Air

Hidetsugu Tateno, Takaaki Ebana, Hisashi Hatakeyama, Masaru Yamamoto,  
Norihiko Mukaiharu and Kozo Fujita

Following the revision of the Air Pollution Control Law in April 1996, the City of Sapporo has conducted monitoring of the atmospheric concentrations of formaldehyde and acetaldehyde at five locations within the city, starting in August 1997. The sampling of formaldehyde and acetaldehyde was conducted using a 2,4-DNPH collecting tube. As the tube can simultaneously collect other aldehyde and ketone compounds, the concentrations of these compounds were also examined.

As a result, formaldehyde, acetaldehyde and acetone were detected in the air in Sapporo, while no other aldehyde or ketone compounds were found. The concentrations of formaldehyde and acetaldehyde were 1.9-8.1 and 1.1-7.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively at a measuring point along the major road in Chuo-ku, and 0.4-4.1 and 0.5-9.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  at a measuring point in Atsubetsu-ku, a suburb of the city. Meanwhile, the concentration of acetone was 4.0-27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  along the major road and 1.6-19.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Atsubetsu-ku. A strong correlation was observed among concentrations of formaldehyde, acetaldehyde and acetone particularly at the measuring point along the major road.