

大気中低級脂肪族アルデヒド類の測定方法の確立

及び室内空気汚染や悪臭測定への適用

大野 隆史

Establishment of Measuring Method of Lower Fatty Aldehydes in Air and its Application to Indoor Air Pollution and Offensive Odor Measurement

Takashi Ohno

大気中低級脂肪族アルデヒド類の測定方法を確立し、その確立した測定方法を適用して、特定悪臭物質に限らず、室内空気汚染で問題となっているアルデヒド類等の多くの測定を行った。

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) とアルデヒド類が反応してヒドラゾン誘導体を生成する反応を利用し、カートリッジ捕集法で試料採取して、GC-FTD 法で分析する測定方法を確立した。その後 LC による測定方法も検討したが、LC による測定を行う場合には、ケトン類も含めてピークの重なりや誤認がないか確認しておく必要がある。

低級脂肪族アルデヒド類について、溶液捕集法では十分な捕集効率が得られないのに対し、カートリッジ捕集法では十分な捕集効率が得られることを明らかにした。室内空気汚染については、ホルムアルデヒドだけではなく、アセトアルデヒドやブチルアルデヒドによる室内空気汚染もあることを明らかにした。不燃ゴミ中継施設や塗装・印刷工場、化成肥料製造施設や生ゴミ堆肥化施設等の、各種悪臭排出施設からの低級脂肪族アルデヒド類の排出特性を明らかにした。

はじめに

愛知県での悪臭に関する苦情件数は大気汚染・騒音に次いで多く、公害苦情件数全体の約2割を占めている¹⁾。全国的に見ても、愛知県の悪臭苦情件数は東京都に次いで多く、名古屋市はその中核をなしており、悪臭問題は人口の密集する都市域に特有の感覚公害となっている²⁾。

名古屋市では、特定悪臭物質のうち、「焦げ臭」とされる低級脂肪族 (C2～C5) アルデヒド類について、測定方法を確立し³⁾、その確立した測定方法を適用して、特定悪臭物質に限らず、室内空気汚染で問題となっているアルデヒド類・ケトン類も含めて、数多くの測定を行ってきた⁴⁾。

本報文では、その確立した大気中低級脂肪族アルデヒド類の測定方法について概説し、室内空気汚染や悪臭測定等に適用した測定結果、及びそれらの結果について加えた解析結果等について報告する。

測定方法

1. GC による測定方法

名古屋市中では、塗装工場や印刷工場等から出る焦げた臭いが悪臭苦情の原因の一つとなっていることから、この主要原因物質として考えられる低級脂肪族アルデヒド類等の排出実態を把握するとともに、低級脂肪族アルデヒド類の測定方法を検討するため、環境庁（当時）の委託事業として、「悪臭規制基準強化対策調査」を行った。

この調査では、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) とカルボニル化合物が、酸触媒下で求核付加反応してヒドラゾン誘導体を生成する反応を利用して測定を行った (図1)。この反応は2つの電子吸引性のニトロ基でヒドラジンの反応活性 (+) が高められ、電気陰性度の大きいカルボニル化合物の酸素原子 (-) に対する反応が、ほぼ拡散律速で進む反応である。ほぼ拡散律速で進む反応であることは、実際にカルボニル

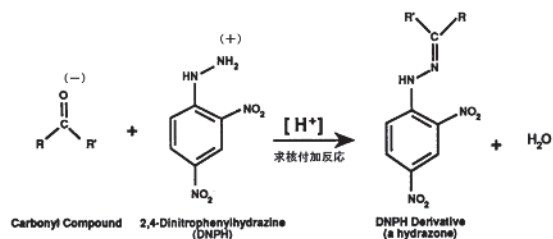


図1 DNPH とカルボニル化合物との反応

化合物と DNPH を反応させてみると、試験管に入った両溶液を混合した瞬間に、ヒドラゾン誘導体の結晶が析出することで実感できる。

生成したヒドラゾン誘導体は熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FTD) を用いて分析した。標準品の GC クロマトグラムを図 2 に示す。調査対象物質としては、悪臭規制基準強化対策調査での対象物質である C2～C5 アルデヒド類 6 物質 (C2 : アセトアルデヒド : AcCHO, C3 : プロピオンアルデヒド : PrCHO, C4 : iso-/n-ブチルアルデヒド : i/nBtCHO, C5 : iso-/n-パレルアルデヒド : i/nVlCHO) に加え、アルデヒド類を測定する際に同時に高濃度で検出されることの多いホルムアルデヒド (C1 : HCHO) と、分子内に二重結合を持つアクロレイン (AlCHO) 及びクロトンアルデヒド (CrCHO)、ケトン類のうち汎用性の高い 3 物質 (アセトン、メチルエチルケトン : MEK, メチルイソブチルケトン : MIBK) を加えた、計 12 物質とした。DNPH とカルボニル化合物との反応では、アルデヒド類に加えて、当然同時にケトン類とも反応するので、

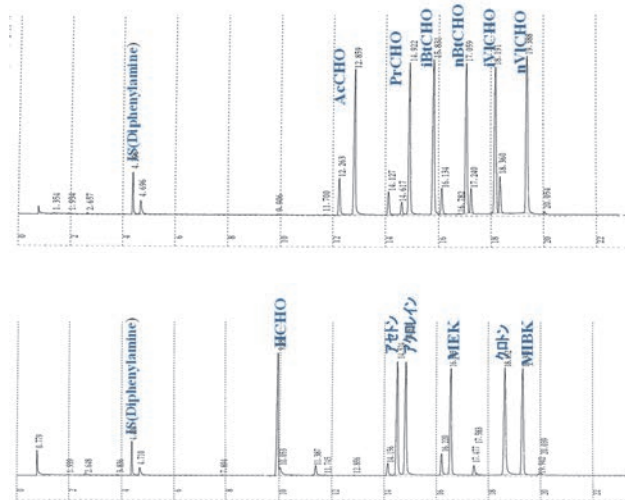


図2 DNPH 誘導体の GC クロマトグラム

特に汎用性の高いケトン類については、保持時間 (RT) やピークの重なりについての検討を行っておく必要がある。

図 1 に示すヒドラゾン誘導体化反応では、カルボニル化合物の付加位置によって、HCHO やアセトンのような対称なカルボニル化合物を除いて、*syn*-・*anti*-の幾何異性体が生じる。GC による分析では、キャピラリーカラムを用いることによって鋭いピークが得られ、かつ分析対象ヒドラゾン誘導体はかなり高沸点のために RT が長くなり、いずれのカルボニル化合物でも、*syn*-・*anti*-の異性体も含めて、きれいに分離できていることがわかる。RT がほぼ一致するものとしては、nVlCHO と MIBK のメインピークが唯一挙げられる。

また、検出器としては FTD を用いたため、窒素化合物に対する選択性が増し、より一般的な水素炎イオン化検出器 (FID) を用いる場合と比べ、出現ピーク数の少ない、すっきりとしたクロマトグラムが得られた。

分子内に二重結合を持つ不飽和アルデヒドである AlCHO と CrCHO については、生成したヒドラゾン誘導体が分子内に二重結合があることにより分解しやすいせいか、十分な捕集効率が得られないことを確認している。AlCHO について、十分な捕集効率が得られないことは、他にもいくつか報告されている⁵⁾。

但し、GC による分析では、分析対象のヒドラゾン誘導体はかなり高沸点のため、気化して分析するという GC の特性上、カラム温度や注入口温度を限界に近いくらい的高温にせざるを得ない。GC による分析の限界に近い状態であるとも言えることから、ピーク分離等の問題が解決できるのであれば、LC による分析の方がむしろ簡便で好ましいものと考えられる。

ちなみに、「悪臭規制基準強化対策調査」の報告書は、ほぼそのままの形で、悪臭防止法施行規則に引用され⁶⁾、その後の有害大気汚染物質測定マニュアルにも引用された⁷⁾。

2. LC による測定方法

特定悪臭物質としての低級脂肪族アルデヒド類の測定方法は、DNPH 誘導体化して測定するものとしては、GC-FTD 法等に加えて、HPLC 法による測定方法が、平成 30 年 9 月に追加指定された⁸⁾。

食品リサイクル施設からの排出ガス、及びその周辺環境での測定例の LC クロマトグラムを図 3・4 に示す^{9,10)}。GC では、左右対称のカルボニル化合物を除いて、*syn*-・*anti*-の異性体がきれいに分離するが、LC では、通常の分析条件では異性体は分離せず、各カルボニル

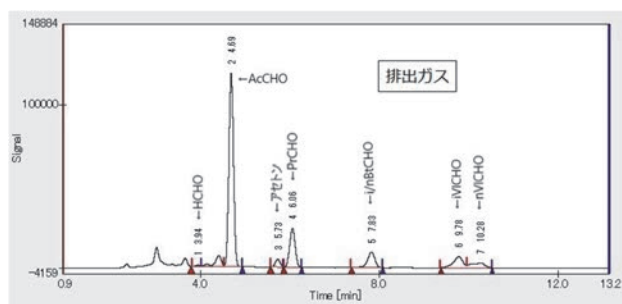


図3 DNPH誘導体のLCクロマトグラム
(排出ガス調査)

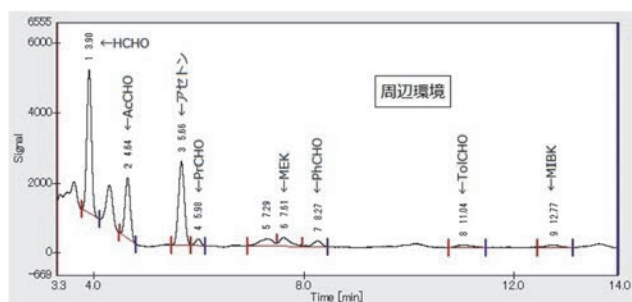


図4 DNPH誘導体のLCクロマトグラム
(周辺環境調査)

化合物について1本のピークが出るだけである。

悪臭発生施設の周辺環境や、室内環境を含む一般環境での測定で、必ず検出されるカルボニル化合物としては、HCHOとAcCHO以外には、汎用溶剤であるアセトン・MEK・MIBKや、トルエンの酸化生成物であるベンズアルデヒド(PhCHO)、キシレンの酸化生成物である*o*-*m/p*-トルアルデヒド(TolCHO)が挙げられ、少量ではあるがPrCHOが検出されることもある。通常のLC分析条件では、TolCHOは*o*-*m*-*p*の3種類の異性体が分離できず、1本のピークとして検出される。当センターでは、有害大気汚染物質としてHCHOとAcCHOを測定する際には、アセトン、PrCHO、MEK、PhCHO、TolCHO、MIBK(溶出順)の8物質を同時測定している。

MEKと*i/n*BtCHOはごく近接して検出されるが、一般環境で*i/n*BtCHOが検出されることはほとんどなく、悪臭発生施設近傍でごく例外的に検出されたとしても、MEKのテーリング上に重なる形で検出される。GCではMEKと*i/n*BtCHOは*syn*-*anti*-の異性体を含めて6本のピークがきれいに分離するが、LCの通常分析条件では*syn*-*anti*-の異性体分離はおろか、3本のピークまでもが約0.15分内に全て重なる^{9,10)}。従って、一般環境での測定で、*i/n*BtCHOのRT付近でピークが検出されたとしても、ほとんどの場合、MEKのピーク

であると判断して間違いない。

LCによる分析では、*i*BtCHOと*n*BtCHOのピークは、ほぼ完全に重なってしまう。このピーク重なりは、カラムとしてODS(Octa Decyl Silyl)基結合型カラムを使用する限り避けられず^{9,10)}、両者を分離して定量するためにはPFP(Penta Fluoro Phenyl)基結合型カラムを用いる必要があることが報告されている¹¹⁾。

また、PrCHOが検出される場合には、アセトンときちんと分離はするものの、アセトンのピークの直後(約0.3分後)に検出される。そのため、アルデヒド類だけを測定対象として、ケトン類を検討対象に含めないと、特にピーク同定をデータ処理ソフト任せにしておく場合等に、アセトンのピークをPrCHOのピークと誤認してしまうことがしばしば見受けられる¹²⁾。例えば特定悪臭物質の測定時等に、アルデヒド類だけを測定対象とする場合には、アセトンやMEK・MIBK等のように汎用溶剤として使用されているケトン類についても併せて測定し、ピークの重なりや誤認がないか確認しておく必要がある。

室内環境を含む一般環境での測定では、低級脂肪酸アルデヒド類は、悪臭発生施設のごく近傍での測定等を除いて、炭素数が大きくなるに従って低濃度で検出される場合がほとんどである。AcCHOよりもPrCHOの方が高濃度になることや、PrCHOよりもBtCHOの方が高濃度になることは極めて稀で、もし仮にそのようになった場合には、PrCHOはアセトンの誤認であり、BtCHOはMEKの誤認である可能性が高い。

有害大気汚染物質としてHCHOとAcCHOを測定する際には、DNPH捕集管を2連にして試料採取を行っているが、アルデヒド類に比べてケトン類(特にアセトン)の1段での捕捉率が悪くなることを、ほとんど毎月经験している。これはヒドラジン(NH₂)が反応基質であるカルボニル(C=O)に、いわば直達できるアルデヒド類に比べて、ケトン類ではメチル基やエチル基によってある程度の立体障害を受け、反応性が落ちるためと推察される。

また、有害大気汚染物質としてHCHOとAcCHOを測定する際には、24時間程度の長時間の試料採取となるため、オゾンスクラバー(OS)をDNPH捕集管の前段に付け、オゾン(O₃)等の酸化性物質によるヒドラジン誘導体の酸化分解を避けなくてはならない。但し、特定悪臭物質の測定の際には、臭った時に短時間で試料採取し、できるだけ早くDNPH捕集することから、基本的にはOSは必要でない。

OSはヨウ化カリウム(KI)を充填したもので、O₃等

の酸化性物質によって酸化されヨウ素 (I_2) を生じる。KI 自体に潮解性があることもあり、OS 上で水分が凝結したり、大雨で雨水が少しでも流入したりすると、生成した I_2 が通気によって DNPH 捕集管に流れ込み、褐色の I_2 が測定吸収波長である 360 nm 付近に膨大でブロードな吸収ピークを生じさせ、HCHO や AcCHO のピークをかき消して測定不能となってしまう。そのような事態を避けるために、試料捕集系を可能性のある露点温度の上限値以上に加温する必要がある、一般的には OS と DNPH 捕集管を一体として加温する方法が採られているが、DNPH 捕集管まで加温してしまうことは、生成したヒドラゾン誘導体が熱脱離または熱分解して、マイナスの誤差を生じさせる可能性があるため好ましくない¹³⁾。当センターでは、短テフロン管（長さ約 40 mm、内径約 20 mm）にケーブル状ヒーターを巻き付けて自作した加温装置を用い、スライダックで管内が可能性のある露点温度の上限値以上（約 40℃）になるよう調整して、OS のみを加温して試料採取を行っている（図 5）。

また、有害大気汚染物質として HCHO と AcCHO を測定する際に行う二重測定において、二重測定の一方向で AcCHO のピークが小さくなり、そのピーク面積の減少にほぼ相応する形で、HCHO と AcCHO の間のピークが増大するケースが認められることがある。HCHO と AcCHO の間のピークは、KI の酸化で生じた I_2 とヒドラゾン誘導体または未反応 DNPH との反応で生成する、2,4-ジニトロヨードベンゼン（2,4-DNIB）であることが報告されており¹⁴⁾、DNPH 捕集管に流れ込んだ I_2 と AcCHO のヒドラゾン誘導体が反応して、AcCHO のヒドラゾン誘導体を減少させ、AcCHO の二重測定データの乖離を引き起こしたものと推察される。



図 5 自作加温装置

但し、AcCHO のピーク面積の減少よりも大きく 2,4-DNIB のピークが増大する場合があります、この場合は AcCHO のヒドラゾン誘導体と I_2 の反応だけではなく、未反応 DNPH と I_2 の反応が起こっていたものと推察される¹⁴⁾。

有害大気汚染物質として HCHO と AcCHO を測定する際に、GC 法で測定する場合には、GC に導入する前にカチオン交換樹脂を用いて未反応 DNPH を除去するようマニュアルに定められているが⁷⁾、LC 法で測定する場合には、カチオン交換樹脂を用いて未反応 DNPH を除去することは定められていない⁸⁾。これは単に、GC 法の場合は大量の未反応 DNPH をキャピラリーGC 系に導入することは、余りに過負荷で不可能であるのに対し、LC 法の場合は未反応 DNPH を導入しても大した問題なく測定が行えるため、あえて未反応 DNPH を除去する過程を省いただけのことである。しかし、LC 法での測定の場合でも、未反応 DNPH を除去することは、①未反応 DNPH の巨大なピークのテーリング上に HCHO や AcCHO のピークが乗り、テーリング状態の変動等によって、RT のずれや測定精度上の誤差が生じやすくなる。特に、検出下限値等の算出に必要なブランク試料の場合は、ピーク自体がごく小さいため、その影響を受けやすい、②大量の未反応 DNPH を測定系に入れないことで、LC カラムに対する過大な負荷を軽減できる、③未反応 DNPH を除去することで、試料採取がきちんとできていれば、目視上明らかな黄色の呈色を確認できる、といった利点があり、LC 法での測定の場合でも、カチオン交換樹脂を用いて未反応 DNPH を除去した方が良いことは明らかである。

また、有害大気汚染物質として HCHO と AcCHO を測定する際には、試料採取流量としては 100 mL/min ほどと規定されているが⁷⁾、未反応 DNPH が巨大なピークになることからわかるように、DNPH 捕集管は大気中の全カルボニル化合物を捕集しても十分な DNPH 量を担持しているため、試料採取流量を増やして、検出下限値や定量下限値を下げることも可能である。大過剰の DNPH 量を担持していることは、「悪臭規制基準強化対策調査」の中でも確認済みである³⁾。実際、当センターでは、マニュアルに規定された流量の倍の約 200 mL/min の流量で試料採取を行っている。

調査結果及び考察

1. 悪臭規制基準強化対策調査

悪臭規制基準強化対策調査では、低級脂肪族（C2～

C5) アルデヒド類を、DNPH を含浸させた自作の固相カートリッジで捕集する方法と、改定前のアセトアルデヒドの公定試験法であった溶液捕集法と比較する形で検討を行った。溶液捕集法は 0.02%DNPH-2N リン酸水溶液を吸収液として、2 連にしたインピンジャーで試料大気を捕集し、四塩化炭素で液液抽出し、芒硝で乾燥後 GC-FTD 法で分析した。カートリッジ捕集法では、捕集済みのカートリッジをアセトニトリル/メタノール(1:1)で抽出後、溶液捕集法との違いをできるだけ相殺するため、クロロホルムで液液抽出し、芒硝で乾燥後同じく GC-FTD 法で分析した³⁾。

約 50 L のテドラーバッグに、各成分約 50 ppb の C2～C5 アルデヒド類の混合標準ガスを調整し、カートリッジ捕集法及び溶液捕集法で測定した。直接導入量に対する回収率、及び 1 段での捕捉率等を検討した結果を表 1,2 に示す。

カートリッジ捕集法では、C5 アルデヒド類までほぼ 100%の回収率となった。また、1 段目のカートリッジにはほぼ 100%捕捉された。それに対して溶液捕集法では、AcCHO については 90%ほどの回収率であるが、炭素数が多くなって水溶性が低下するにつれ、60～70%ほどに回収率が悪くなった。また、1 段目の捕集液に捕集される割合は、全てのアルデヒド類について 70～80%ほどであった。溶液捕集法は AcCHO については使える方法であるが、それ以上の炭素数のアルデヒド類については実用的でないことがわかる。そのた

め、改定前のアセトアルデヒドの公定試験法であった溶液捕集法は、C3 以上のアルデヒド類には採用されず、カートリッジ捕集法が公定試験法として採用された⁹⁾。

2. 室内空気汚染

HCHO はシックハウス症候群を惹き起こす原因物質の 1 つとして知られており、シックハウス問題は大きな社会問題化していたが、平成 15 年 7 月の建築基準法の改正によって、内装仕上げの制限や 24 時間換気システムの義務化等の、シックハウス対策が取られるようになった。著者の自宅は建築基準法改正前の平成 4 年の建築であり、家族にもシックハウス症候群の兆候が見られたこともあり、アルデヒド類測定技術の向上の目的も兼ねて、自宅をはじめとする様々な室内環境でのアルデヒド・ケトン類の測定を行った。調査は平成 8～11 年度にかけて、随時行った。室内での試料採取は、室内の中央付近の高さ約 50 cm で行い、原則として 1 L/min の流量で、30 分または 1 時間の試料採取を行った。調査対象物質は HCHO, AcCHO, PrCHO, i/nBtCHO, i/nViCHO, アセトン, MEK, MIBK の 10 物質である。調査結果を表 3 に示す¹⁵⁾。i/nViCHO については、全検体で検出されなかったため、表への掲載を省略した。

HCHO については、厚生労働省の室内濃度指針値が定められており、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.080 ppm) である。表 3 に示すように、著者の自宅の平均屋外濃度は約 0.02 ppm であったが、室内では室内濃度指針値を上回る事例が多く認められ、平均室内濃度は約 0.10 ppm で、平均濃度で算出した室内/屋外濃度比 (I/O 比) は約 5 となった。建築基準法改正前の建築である著者の自宅では、室内濃度指針値を上回る事例が多く認められ、平均値でも室内濃度指針値を上回ったが、建築基準法改正後の建築である同僚の自宅では、室内濃度指針値を下回り、室内 HCHO 濃度が低いことが確認された。また、著者の自宅内の室間での濃度差はほとんどなかった。室内濃度の最大値は約 0.28 ppm で、室内濃度指針値の約 3.5 倍の濃度となった。

接着剤や塗装用溶剤等が多用されていると考えられるタンスや物入等の内部では、より高濃度で検出され、平均濃度は約 0.17 ppm で、タンスや物入等の内部に限った平均濃度での I/O 比は約 8 となった。タンスや物入等の内部の濃度の最大値は約 0.39 ppm で、室内濃度指針値の 5 倍弱の濃度となった。

HCHO 以外のアルデヒド・ケトン類については、AcCHO やアセトンが I/O 比がやや大きくなったもの

表 1 回収率試験結果

アルデヒド類 捕集法		AcCHO	PrCHO	iBtCHO	nBtCHO	iViCHO	nViCHO
カートリッジ 捕集法	平均	100.5	94.2	98.2	100.7	99.6	100.1
	変動係数	17.6	10.4	8.2	5.8	7.5	15.6
溶液 捕集法	平均	87.1	74.9	57.3	74.4	69.2	58.9
	変動係数	11.4	10.2	12.7	10.3	8.1	14.2

回収率 = (1 段目 + 2 段目) 捕集量 / 直接導入量 $\times 100$ (単位: %, n=5)

表 2 捕捉率試験結果

アルデヒド類 捕集法		AcCHO	PrCHO	iBtCHO	nBtCHO	iViCHO	nViCHO
カートリッジ 捕集法	平均	99.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変動係数	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
溶液 捕集法	平均	71.7	69.8	73.5	78.8	82.4	86.5
	変動係数	3.7	6.4	7.6	6.1	5.8	8.0

捕捉率 = 1 段目捕集量 / (1 段目 + 2 段目) 捕集量 $\times 100$ (単位: %, n=5)

表 3 室内アルデヒド・ケトン類測定結果

測定場所		n	HCHO	AcCHO	PrCHO	iBtCHO	nBtCHO	アセトン	MEK	MIBK
自宅	屋外	12	0.004～0.050 (0.021)	ND～0.006 (0.002)	ND～0.001 (ND)	ND	ND	ND～0.017 (0.004)	ND～0.002 (ND)	ND
	居間(北)	22	0.012～0.276 (0.106)	0.005～0.044 (0.021)	ND～0.006 (0.002)	ND～0.032 (0.003)	ND～0.001 (ND)	0.002～0.039 (0.013)	ND～0.003 (0.001)	ND～0.003 (ND)
	居間(南)	11	0.045～0.160 (0.096)	0.007～0.049 (0.020)	ND～0.003 (0.002)	ND～0.007 (0.002)	ND	0.006～0.032 (0.016)	ND～0.003 (0.001)	ND～0.002 (ND)
	子供部屋	10	0.007～0.225 (0.113)	ND～0.045 (0.022)	ND～0.005 (0.002)	ND～0.012 (0.002)	ND	0.007～0.032 (0.018)	ND～0.003 (0.001)	ND～0.003 (ND)
	LDK	4	0.032～0.135 (0.078)	0.010～0.019 (0.015)	ND～0.002 (0.001)	ND～0.001 (ND)	ND	0.004～0.031 (0.015)	ND～0.002 (0.001)	ND
	全室内	47	0.007～0.276 (0.103)	ND～0.049 (0.021)	ND～0.006 (0.002)	ND～0.032 (0.002)	ND～0.001 (ND)	0.002～0.039 (0.015)	ND～0.003 (0.001)	ND～0.003 (ND)
	タンス物 入等内部	7	0.049～0.392 (0.167)	ND～0.038 (0.023)	ND～0.002 (0.001)	ND～0.695 (0.101)	ND～0.002 (ND)	0.022～0.049 (0.036)	0.001～0.010 (0.003)	ND～0.004 (0.001)
A氏宅	屋外	1	0.006	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	室内 (居間)	2	0.028～0.041 (0.034)	0.007～0.010 (0.008)	ND	ND	ND	0.004～0.004 (0.004)	ND	ND
B氏宅	室内 (居間)	2	0.062～0.067 (0.065)	0.014～0.015 (0.014)	0.001～0.001 (0.001)	ND	ND	0.015～0.017 (0.016)	0.001～0.001 (0.001)	ND
環境科学 調査 センター	屋外	5	0.008～0.053 (0.030)	ND～0.009 (0.003)	ND	ND	ND	ND～0.006 (0.004)	ND～0.003 (0.002)	ND
	室内 (実験室)	8	0.006～0.051 (0.026)	ND～0.008 (0.004)	ND～0.001 (ND)	ND	ND	0.005～0.061 (0.023)	ND～0.003 (0.001)	ND～0.007 (0.002)
炎天下車内(新車)		1	0.209	0.091	0.044	ND	0.008	0.053	0.007	0.007
炎天下車内		1	0.047	0.026	ND	ND	ND	0.010	ND	ND
通常時車内		1	0.011	0.014	0.001	ND	ND	0.011	ND	0.001

注1: H8.11~H11.5にかけて随時測定を行ったもので、換気条件等は一律ではない。

注2: 単位: ppm, ND<0.001ppm, () 内は平均

の、他の PrCHO や i/nBtCHO, MEK や MIBK については、室内と屋外の濃度差はほとんどなかった。AcCHO はエタノールの酸化で生成し、家庭内の調理由来等で発生し、飲酒後の体内でも生成する。アセトンは室内で溶剤等として使用され、かつ体内でも自然に代謝プロセスの結果生成される。AcCHO やアセトンについては、そのような室内・自然発生源があるために、I/O 比が大きくなったものと考えられる。

AcCHO については、HCHO の代替として使用されることも多く、HCHO を測定する際には、同時に高濃度になることが多い。AcCHO には HCHO と並んで、室内濃度指針値 ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.026 ppm)) が設定されており、HCHO よりも厳しい値となっている。表 3 に示すように、AcCHO の平均屋外濃度は約 0.002 ppm であったが、平均室内濃度は約 0.02 ppm で、平均濃度で算出した I/O 比は、HCHO を上回る約 10 となった。

また iBtCHO については、タンス物入等の内部で約 0.70 ppm と、特異的な高濃度で検出された事例が 1 例認められた。iso-ブタノールは特定悪臭物質にも指定され、比較的汎用的に使用される溶剤であり、塗装あ

るいは接着剤の溶剤として使用された iso-ブタノールが酸化され、iBtCHO を生成した可能性が指摘できる¹⁶⁾。

炎天下の新車車内では、HCHO 以下、AcCHO, PrCHO, nBtCHO, アセトン, MEK, MIBK 等、多くのアルデヒド・ケトン類が比較的高濃度で検出された。特に、比較的汎用溶剤として使用される n-ブタノールが酸化されて生成する nBtCHO が、比較的高濃度で検出されたことが特徴的であった。炎天下という特殊な条件下ではあるものの、いわゆる「新車の匂い」に相当するものと考えられるが、時間が経過するに従い濃度低下した。車内部品接着剤や塗装用の溶剤として使用された、様々な種類の VOC の酸化や直接放散によって、これらのアルデヒド・ケトン類が高濃度になったものと考えられる。

3. 各種悪臭排出施設からの低級脂肪族アルデヒド類の排出特性

主に悪臭苦情対策として、種々の悪臭排出施設で行ってきた特定悪臭物質についての測定のうち、低級脂

肪族 (C1~C5) アルデヒド類の排出特性について検討を行った⁴⁾。

3.1 不燃ゴミ中継施設

不燃ゴミを圧縮・減容し、最終処分場の延命を図るための施設である。不燃ごみを収集したゴミ収集車は、施設内の投入ステージからゴミピットに不燃ごみを投入し、不燃ゴミはゴミピット底部にある圧縮プレス装置で圧縮・減容される。ゴミピット及び投入ステージ付近の空気は通風機によって、電気集塵機・活性炭処理装置を通して屋外に排出される。この施設では、稼働直後から毎月定期的に、特定悪臭物質の測定を行ってきた。活性炭処理装置前後及び投入ステージ上での、C1~C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表 4 の 1 段目に示す。

令和元年度有害大気汚染物質モニタリング調査では、市内 6 地点の平均濃度として、HCHO は $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2.7 ppb), AcCHO は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.1 ppb) であった¹⁷⁾。一般環境ではほぼ $100\% \text{HCHO} > \text{AcCHO}$ となるが、表 4 に示す不燃ゴミ中継施設では $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ となり、特に AcCHO は一般環境の数十倍以上の高濃度となった。ゴミ収集車はほぼ 100% ディーゼル車であり、ガソリンよりも高分子量で酸化（燃焼）分解生成物として、ディーゼル燃料の軽油の方が、より炭素数の多いアルデヒドを生成しやすいと考えられることから、ディーゼル排気ガスが $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ となったことの主要な原因物質であろうと考えられる。

この不燃ゴミ中継施設は、施設稼働直後は投入ステージの周囲を囲う壁がなく、ゴミ収集車が周囲から直視できる状態で不燃ゴミの投入作業を行っており、ディーゼル排気ガスはほとんど全てが自然拡散・希釈され、 $\text{HCHO} > \text{AcCHO}$ で、AcCHO の高濃度は全く問題となっていなかった。その後景観上の問題から、投入ステージの周囲を壁で囲い、ディーゼル排気ガスが周辺に拡散せず、ほぼ全量を排ガス処理装置に導入するようにした途端に $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ となり、かつ AcCHO が高濃度化して、周辺住民との公害防止協定も遵守できないような状況に至った。これらの経緯も、ディーゼル排気ガスが AcCHO 高濃度化の主因であることを支持している。

この不燃ゴミ中継施設と同様の、他自治体の不燃ゴミ中継施設の排出ガスからも、AcCHO を始めとする n-アルキルアルデヒドが検出されたことが報告されている¹⁸⁾。そもそも不燃ゴミ中継施設であり、熱をかける工程は存在しないことから、不燃ゴミに多く含まれ

るプラスチック類を破砕・破断の上圧縮する際に発生する熱や、プラスチック類をせん断・破砕すること等によって、酸化分解生成物である AcCHO を始めとする、何らかの化学物質が発生する可能性が指摘されている¹⁹⁾。また、ディーゼル排気ガスは排出直後は $\text{HCHO} > \text{AcCHO}$ であるが、閉鎖系で 24 時間ほど放置しておくと、何らかの反応によって $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ に変わることも指摘されている⁵⁾。

この不燃ゴミ中継施設では、表 4 には示していないが、他の低級アルデヒド・ケトン類についても測定を行っており、活性炭処理装置導入前でアセトンが一般環境の数十~数百倍、MEK が一般環境の 10 倍ほどの高濃度で検出されている。これらの物質はゴミ由来であると考えられ、他にゴミから発生する化学物質としては、エタノール等のアルコール類、酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類が代表物質として挙げられる。従って、この不燃ゴミ中継施設で AcCHO が高濃度となった原因としては、上述のディーゼル排気ガス以外に、ゴミ由来のエタノールの酸化による寄与もあった可能性もあると考えられる。

このような高濃度 AcCHO を含む排ガス処理には、通常用いられる活性炭では処理できないことが多い。著者らは実際には、活性炭メーカーと協議の上、高濃度カルボニル化合物対策用に、電気陰性度の小さい反応基（ヒドラジン等）を持つ化合物を吸着させた、いわゆる添着活性炭を開発し、AcCHO の処理効率を劇的に改善した。

3.2 焼付塗装・オフセット印刷施設

自動車製造業における焼付塗装乾燥炉や、印刷業におけるオフセット印刷機について、C1~C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表 4 上段部に示す。オフセット印刷機については、触媒燃焼式脱臭装置前後の測定結果で示す。

概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、一部例外的に $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$, $\text{PrCHO} < \text{nBtCHO}$ となる場合も散見された。溶剤として、酢酸イソブチルや n-ブタノール等のブチル系の溶剤が配合されていることも多く、そのような場合には、当然酸化分解生成物として BtCHO の排出も多くなるものと考えられる。使用する溶剤に依存して、酸化分解生成するアルデヒド類の濃度は大きく変動した。

焼付塗装乾燥炉やオフセット印刷機は比較的高温で運転されることが多く、そのため他の比較的低温で乾燥を行う乾燥炉等と比べると、溶剤成分が最終段階

表 4 各種悪臭排出施設からの低級脂肪族アルデヒド類の測定結果

施設	測定位置	HCHO	AcCHO	PrCHO	iBtCHO	nBtCHO	iVlCHO	nVlCHO
不燃ゴミ中継施設	活性炭処理前	0.033	0.056	0.003	0.001	ND	ND	ND
	活性炭処理後	0.014	0.037	ND	ND	ND	ND	ND
	ゴミ投入ステージ上	0.023	0.028	0.002	ND	ND	ND	ND
A焼付塗装乾燥炉	排出口	5.4	0.30	0.067	0.008	0.15	ND	0.024
B焼付塗装乾燥炉	排出口	12	5.9	0.72	0.015	1.9	ND	0.060
Aオフセット印刷機	触媒脱臭装置前	20	31	8.8	0.21	2.7	0.17	0.94
	触媒脱臭装置後	4.2	1.7	0.21	0.009	0.047	0.005	0.016
Bオフセット印刷機	脱臭装置前	—	2.2	1.1	0.12	0.49	0.021	0.18
	脱臭装置後	—	0.19	0.055	0.017	0.058	ND	0.016
化成肥料乾燥炉 (有機肥料)	電気集塵機後	1.3	0.82	0.041	0.20	0.004	0.21	0.002
	薬液洗浄後	1.7	0.77	0.050	0.28	0.005	0.30	0.002
	活性炭吸着後	1.3	0.92	0.050	0.30	0.004	0.24	ND
化成肥料乾燥炉 (有機肥料)	電気集塵機後	1.1	0.45	0.069	0.14	0.006	0.039	0.004
	薬液洗浄後	1.2	0.48	0.081	0.15	0.008	0.044	0.008
	活性炭吸着後	0.94	0.44	0.065	0.14	0.011	0.044	0.007
化成肥料乾燥炉 (無機肥料)	電気集塵機後	0.29	0.22	0.037	0.005	0.008	0.001	ND
	薬液洗浄後	0.37	0.29	0.044	0.007	0.009	0.001	ND
	活性炭吸着後	0.34	0.28	0.041	0.007	0.009	0.001	ND
化成肥料乾燥炉 (無機肥料)	電気集塵機後	0.53	1.3	0.99	0.027	0.18	0.018	0.11
	薬液洗浄後	0.12	0.32	0.066	0.007	0.015	0.001	0.006
	活性炭吸着後	0.036	0.16	0.048	0.006	0.004	0.002	0.002
生ごみ堆肥化施設	排出口	0.43	1.2	0.22	0.14	0.017	0.23	0.015
	排出口	0.22	0.46	0.015	0.019	0.003	0.025	ND
	排出口	0.25	0.54	0.015	0.021	0.003	0.026	ND
	排出口	0.38	0.49	0.036	0.045	0.005	0.058	0.002
コーヒー焙煎機	触媒脱臭装置前	1.9	4.5	0.80	0.15	0.18	0.094	0.23
	触媒脱臭装置後	1.2	0.94	0.11	0.009	0.017	ND	0.015
焼肉店	厨房排気	0.57	0.52	0.28	0.035	0.063	0.025	0.045
アスファルト再生施設	排出口	3.4	0.74	0.12	0.015	0.11	0.019	0.064
陶器製造業	排出口	5.0	1.4	0.60	0.018	0.34	ND	ND
アルミニウム圧延施設	排出口	0.11	0.13	0.022	ND	0.014	0.001	0.016

単位: ppm, ND: <0.001

まで酸化分解されて生成する HCHO や AcCHO が、特に高濃度で検出された。

また、構造異性体のある BtCHO と VlCHO については、共に iso-体より n-体の方が高濃度であった。

3.3 化成肥料製造施設

化成肥料製造業における、化成肥料乾燥炉について、C1～C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表 4 中段部に示す。

化成肥料製造業では、尿素や糖蜜副産液等を配合して有機肥料を製造し、硫酸や過リン酸石灰等を配合して無機肥料を製造する。有機・無機肥料原料を粉砕・攪拌混合して均質化した後、低温(100℃以下)の乾燥炉で乾燥して化成肥料を製造する。乾燥炉排気は電気集塵機に通し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液で薬液洗浄し、最後に活性炭吸着処理を行った上で、煙突から排気される。表 4 には、有機肥料を製造した場合の 2 例、無機肥料を製造した場合の 2 例

について、各々電気集塵機後、薬液洗浄後、活性炭吸着後の測定結果を示す。

有機肥料を製造した場合でも、無機肥料を製造した場合でも、概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、例外的に有機肥料製造時には PrCHO < iBtCHO となり、無機肥料製造時には HCHO < AcCHO となる場合が散見された。全体的なアルデヒド濃度は、有機肥料製造時の方が無機肥料製造時よりも高濃度となった。有機肥料原料を低温酸化(乾燥)する方が、当然有機アルデヒド類の生成が多くなるためと考えられる。またやはり、使用する肥料原料に依存して、酸化分解生成するアルデヒド類の濃度は大きく変動した。

BtCHO と VlCHO については、有機肥料製造時には共に n-体より iso-体の方が高濃度となり、無機肥料製造時には共に iso-体より n-体の方が高濃度となる傾向が認められ、特に有機肥料製造時にはその傾向が顕著であった。無機物に比べると有機物の方が、

炭素鎖切断等の複雑な酸化反応が進みやすいために、iso-体の方が多くなったものと考えられる。

3.4 生ゴミ堆肥化施設

食品リサイクル法に沿って、食品関連事業者等から排出される食品残渣等の生ゴミを堆肥化する施設である。生ゴミ堆肥化施設における、C1～C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表4下段部に示す。同じ排出口での測定結果であるが、測定日時は異なり、食品残渣等の生ゴミの組成も大きく異なっていた。

この場合も概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、生ゴミ堆肥化施設では全ての測定例で $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ となった。溶剤類等と比べ、生ゴミというより複雑な化学組成の有機物を、発酵熱のみという低温で酸化分解するために、アルデヒド類としての最終酸化分解物である HCHO にまで酸化分解が進みにくかったものと考えられる。

やはり、使用する生ゴミの組成に依存して、酸化分解生成するアルデヒド類の濃度は大きく変動した。また、 iBtCHO や iVlCHO 等の炭素数の多いアルデヒド類が、比較的高濃度で検出された。

BtCHO と VlCHO については、共に n-体より iso-体の方が高濃度であった。有機肥料製造と、分子量の大きい複雑な化学組成の有機物を、低温で酸化分解するという点で共通しているために、有機肥料製造と同様に n-体より iso-体の方が高濃度となったものと考えられる。

3.5 豆類焙煎施設

コーヒー豆等を焙煎した後、粉碎して製品を製造している施設である。白金系触媒による触媒酸化式脱臭装置の前後での、C1～C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表4下段部に示す。

この場合も概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、 $\text{HCHO} < \text{AcCHO}$ となる場合も多かった。 BtCHO や VlCHO 等の炭素数の多いアルデヒド類が比較的高濃度で、共に iso-体より n-体の方が高濃度であった。コーヒー豆という複雑な化学組成の有機物を、有機肥料製造や生ゴミ堆肥化のような低温酸化ではなく、比較的高温での酸化(焙煎)を行うため、炭素数の多いアルデヒド類が比較的高濃度となり、かつ iso-体より n-体の方が多くなったものと考えられる。但し、この iso-体と n-体の配分については、豆類の種類によっては変動する場合も多い。

3.6 その他の悪臭排出施設

焼肉店の厨房排気等の、その他の悪臭排出施設から排出される、C1～C5 アルデヒド類の測定結果の一例を表4最下段部に示す。

焼肉店の厨房排気からは、C1～C5 アルデヒド類が比較的高濃度で検出された。概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、 AcCHO や PrCHO が比較的高濃度で検出された。 BtCHO と VlCHO については、共に iso-体より n-体の方が高濃度であった。都市生活に密着した、正に「焦げ臭」の悪臭苦情事例であるが、都市域では近年増加傾向にあり、対策も取りにくい一面がある。

建設リサイクル法に沿って、アスファルト等の建設資材を再生リサイクルする施設でも、悪臭苦情が発生している。概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となり、 BtCHO と VlCHO については、共に iso-体より n-体の方が高濃度であった。

陶器製造業の事業場では、ビニール転写紙を陶器に貼り付け、それを焼成炉で焼付けることによって、陶器の絵付けを行っている。その焼成炉から、C1～C5 アルデヒド類が比較的高濃度で検出された。概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となり、 BtCHO と VlCHO については、比較的高温で焼成することから、共に iso-体より n-体の方が高濃度であった。

アルミニウム圧延施設でも、C1～C5 アルデヒド類が検出された。概ね炭素数の多いアルデヒド類ほど低濃度となったものの、全般的には比較的低濃度であった。

文 献

- 1) 愛知県統計課：<https://www.pref.aichi.jp/soshiki/toukei/0000055982.html>
- 2) 環境省水・大気環境局：https://www.env.go.jp/air/H30akushu_report.pdf
- 3) 大野隆史，神谷明男，水谷弘雄：カートリッジ捕集法による低級脂肪族アルデヒド類の測定方法の検討，第32回大気汚染学会講演要旨集，p.487 (No.8306) (1991)
- 4) 大野隆史，水谷弘雄：各種悪臭排出施設からの低級脂肪族アルデヒド類の排出特性，第46回大気環境学会年会講演要旨集，p.317 (1K1130) (2005)
- 5) 坂井美歌子，島谷知亜紀，竹中規訓：種々の原

- 料から作成したバイオディーゼル燃料排ガスの放出による大気中二次汚染物質への影響 ー二次生成アルデヒドー, 第 58 回大気環境学会年会講演要旨集, p.484 (2F1015) (2017)
- 6) 環境庁大気保全局：悪臭防止法施行規則第 5 条に基づく特定悪臭物質の測定の方法, 別表第 4, 平成 5 年 9 月
- 7) 環境庁大気保全局：有害大気汚染物質測定マニュアル (初版), 平成 9 年 2 月
- 8) 環境省水・大気環境局：環境省告示第 78 号 (特定悪臭物質の測定の方法の一部を改正する告示), 平成 30 年 9 月
- 9) 大野隆史, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕：名古屋市内の食品リサイクル施設からの悪臭苦情事例についての一考察, 名古屋市環境科学調査センター年報, 6, 15-19 (2017)
- 10) 大野隆史, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕：食品リサイクル施設からの悪臭苦情事例, 第 58 回大気環境学会年会講演要旨集, p.241 (1A1045) (2017)
- 11) 松下邦明：特定悪臭物質のアルデヒド類 6 種が分離可能な Agilent InfinityLab Poroshell 120 PFP カラム, アジレントアプリケーションノート (2018) <https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/LC-201812MA-001.pdf>
- 12) 嵐谷奎一, 高瀬野々子, 大谷仁美, 樺田尚樹, 内山厳雄：アルデヒド類の個人曝露濃度, 第 44 回大気環境学会年会講演要旨集, p.545 (2J1115) (2003)
- 13) 近藤隆之, 奥村秀一, 大西勝典, 杉森将人：加温装置を用いたアルデヒド類捕集法の検討, 第 39 回大気環境学会年会講演要旨集, p.304 (1J1100) (1998)
- 14) 大貫 文, 菱木麻佑, 斎藤育江, 鈴木俊也, 保坂三継：DNPH 誘導体化-HPLC 法を用いた空气中アルデヒド類分析において検出された未知物質についての考察, 東京都健康安全研究センター年報, 67, 233-239 (2016)
- 15) 大野隆史, 大場和生：受動型サンプラーによるアルデヒド類測定方法の検討, 平成 11 年度名古屋市環境科学研究所調査研究発表会講演要旨集 (1999)
- 16) 斎藤育江：室内空気を汚染する化学物質とその発生源, 東京都健康安全研究センター年報, 70, 11-21 (2019)
- 17) 名古屋市環境科学調査センター：令和元年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告書, 令和 2 年 6 月
- 18) 田中敏之：都市環境大気中等における n-アルキルアルデヒド類の同時発生, 第 40 回大気環境学会年会講演要旨集, p.598 (3I08) (1999)
- 19) 総務省：公害等調整委員会 平成 9 年 (ゲ) 第 1 号, 杉並区における不燃ゴミ中継施設健康被害原因裁定申請事件裁定書
https://www.soumu.go.jp/main_content/000126167.pdf