

# 奈良・大阪の大気中のアルデヒドの定量測定

5年C組 福留 菜月

5年C組 廣谷 美羽

指導教員 鶴飼 哲真

## 1. 概要

環境省の定める大気測定法により、2022年8月に奈良県および大阪府の各2地点の大気中のアルデヒド類および揮発性有機化合物（VOC）の調査を行った。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの調査結果は、大阪府2地点より奈良県2地点の方が、濃度が高いことが分かった。特に高濃度であった奈良市東紀寺町について、一過性の局所的な高濃度事例と考えられるが、現在のところ原因の特定ができていない。1つの仮説として、ペンキのアルデヒド放散性による、気体に含まれるアルデヒド類の測定方法の応用を目指した。

## 2. はじめに

2020年春、COVID-19感染拡大防止のため世界中で人々の移動が制限され、大気汚染が一時的に軽減したことをテレビや新聞の報道で知った。このときに私たちは大気汚染の仕組みや調査方法に興味を持ち、大気中の光化学オキシダント（その主成分はオゾン）の濃度の測定法を開発したり。

大気中のアルデヒド類は、自動車のエンジンの排気ガスからの一次的なものだけでなく、光化学反応により二次的に大気中の炭化水素からも生成する。私たちは、光化学オキシダントの測定を行う中で、大気中で起こる光化学反応によるアルデヒドや光化学スモッグの生成について模擬大気中での研究を進め、大阪府や奈良県にある公的な環境関連試験研究機関で、私たちの研究に関しての意見交換などを行ってきた。今回、環境省の定める大気測定法を体験する機会を得たので報告したい。

学校（奈良県奈良市東紀寺町、以下「奈良」）、奈良県景観・環境総合センター（奈良県桜井市粟殿、以下「桜井」）、国設大阪測定局（大阪府大阪府中央区大手前、以下「大阪」）、大阪府立環境農林水産総合研究所（大阪府羽曳野市尺度、以下「羽曳野」）の4地点である（図1）。夏季調査2022年8月22日17:00～8月25日17:00および秋季調査2022年11月14日17:00～11月17日17:00に、それぞれ昼間9:00～17:00、夜間17:00～翌日9:00とに分けて調査した。



図1. 調査地点

## 3. 調査方法

調査地点は、奈良女子大学附属中等教育

学校（奈良県奈良市東紀寺町、以下「奈良」）、奈良県景観・環境総合センター（奈良県桜井市粟殿、以下「桜井」）、国設大阪測定局（大阪府大阪府中央区大手前、以下「大阪」）、大阪府立環境農林水産総合研究所（大阪府羽曳野市尺度、以下「羽曳野」）の4地点である（図1）。夏季調査2022年8月22日17:00～8月25日17:00および秋季調査2022年11月14日17:00～11月17日17:00に、それぞれ昼間9:00～17:00、夜間17:00～翌日9:00とに分けて調査した。

アルデヒド類の調査は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に準拠して行った。

試料の採取；2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで被覆したシリカゲルを捕集管に充填した。この捕集管を2段にして設置し、0.10 L/min で昼間 8 時間、夜間 16 時間試料採取を行った。揮発性有機化合物 VOC の調査は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠して行った。試料の採取は 6 L のステンレス容器（キャニスター）を用い、減圧採取法により昼間 8 時間、夜間 16 時間試料採取を行った（図 2）。



図 2. 大気調査の様子(奈良)

#### 4. 結果と考察

大気中のアルデヒド類は、直接排出される一次排出と、大気中の光化学反応によって生成される二次生成がある。二次生成によるアルデヒド類の値は、一般に夜間に比べ光化学反応が活発な昼間の方が高い。

夏季調査の 4 地点のアルデヒド類（ホルムアルデヒド HCHO，アセトアルデヒド CH<sub>3</sub>CHO）を比較すると、大阪府 2 地点より奈良県 2 地点の方が高いことが分かった。また、夏季に比べ冬季は全体的に低い値だった（図 3）。特に CH<sub>3</sub>CHO 濃度は奈良で高い値であり、また、アルデヒド類の値には昼夜間の差があった。奈良の昼間の HCHO:CH<sub>3</sub>CHO の割合は、桜井が約 1.15 であるのに対して、奈良の昼間は約 2.7、そして奈良の夜間は約 4.0 であった。奈良の

昼間でなぜ、CH<sub>3</sub>CHO の値が高かったのか。私たちは、アルコールを扱う酒蔵、エタノールを使用した自然系塗料が発生源ではないかと考えて考察を行った。

##### (1) 外部環境による影響

タバコの主流煙中のアセトホルム類の比較では、CH<sub>3</sub>CHO が多く発生することが知られている（標準的・平均的銘柄 14 種類について 11.1～38.0 μg/本）<sup>3)</sup>。また、タバコの主流煙中の VOC 成分として、アセトンやイソプレンが多く排出される。しかし、奈良でのイソプレンの突出した上昇は認められなかった。学校敷地内は禁煙であるため、タバコの煙が原因ということは考えにくい。

奈良の調査地点である本校から半径 1km 圏内に 7 箇所に酒蔵や酒店がある。酵母の発酵時にアルコールが発生するが、酒づくりの過程から考えても、このことが原因である可能性は低い。

##### (2) エタノールを使用した自然系塗料の可能性

8 月の調査期間に、学校敷地内にある体育館の改修工事があった。体育館改修工事で使用された塗料は、2 社のメーカーのものだったが、どちらも有機溶剤を含んでいなかった。文献によると、有機溶剤系合成塗料からは CH<sub>3</sub>CHO の放散がなく、水性塗料や自然系塗料からは CH<sub>3</sub>CHO が放散されるとある<sup>4)</sup>。自然系塗料の CH<sub>3</sub>CHO 放散性が高い理由は、エタノールを溶剤として使用しているからだと考えた。エタノール C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH は酸化されると CH<sub>3</sub>CHO になる。しかし、2 社のメーカーとも、溶剤としてエタノールを含んでいないことが分かった。また施工時も C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を使用す

ることは考えにくい。なお、同時に測定した VOC の結果から、奈良のキシレンは桜井に対して若干高いものの、極端に突出して高くない。奈良、桜井ともにトルエン、

キシレン濃度が夜間に上昇し、昼に減少していた。工事は日中に実施することからも、VOC 濃度が夜間に上昇するのは不自然である。

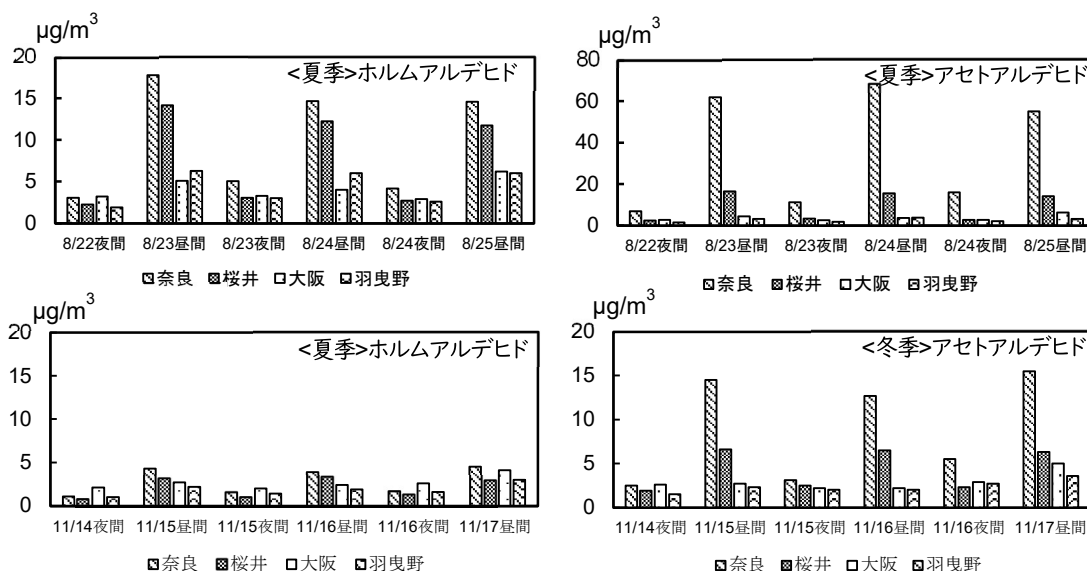


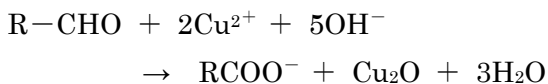
図3. アルデヒド類の調査結果  
(アルデヒド類は、固相捕集ー高速液体クロマトグラフ法により測定した)

### 5. 検証実験

これらの考察を実証するには、自然系塗料からの CH<sub>3</sub>CHO 分散性を確認する実験を行う必要があった。そこで、自分達でアルデヒド類を定量する方法を模索した。

#### (1) フェーリング液の還元

フェーリング液に還元性物質を加えて加熱すると酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)の赤色沈殿が生成することで知られている。



〈実験方法〉

試験管 5 本にホルマリンを 10 倍, 100 倍, 1000 倍, 10000 倍, 100000 倍にそれ

ぞれ希釈した水溶液を 100µL ずつ用意した (表 1)。フェーリング A 液, B 液をそれぞれ 1 : 1 で混合し, これらを試験管に 2mL ずつ入れた。バーナーで加熱し, 沸騰してから 5 秒経過したところで加熱をやめた。

ホルマリン濃度 (mol/L)	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>
換算アルデヒド濃度 (ppm)	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001

表 1. 実験に使用したホルマリンの濃度

〈結果〉

全ての試験管で酸化銅の赤褐色沈殿が見られた。またホルマリン濃度が高くなるほど, 多くの沈殿が生じた (図 4)。

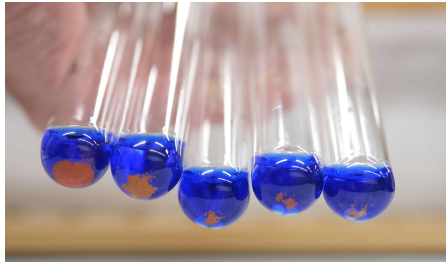


図4. ホルマリンによるフェーリング液の還元

〈考察〉

フェーリング反応により、アルデヒドの検出に有効性を示すことができた。しかしながら、定量を行うためには、さらなる工夫が必要だった。

(2) アセチルアセトン法

アセチルアセトン法とはホルムアルデヒドが過剰のアンモニウム塩の存在下で、アセチルアセトンと反応して生ずる黄色のジアセチルジヒドロルチジンの吸光度を測定して定量する方法である。

アセチルアセトン試薬の調製；

酢酸アンモニウム 15g を蒸留水に溶かし、酢酸 0.3mL とアセチルアセトン (2,4-ペンタジオン) 0.2mL を加え、蒸留水で希釈し試薬の全量を 100mL とした。

〈実験方法〉

アルコールランプの炎にガラス管をさしこみ、真空ポンプで一定時間吸引して、発生した気体を三角フラスコ内でバブリングさせた (図6)。この溶液 25mL を試験管に入れ、アセチルアセトン試薬 5mL を加えて加熱した。開始から 10 分後と 20 分後の溶液をそれぞれ水浴中で 10 分間冷却した後、分光光度計で 425nm の吸光度を測定した。

(バブリングした溶液は 3 回、ブランクは 2 回測定した。)

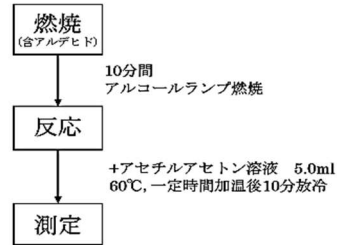


図5. アセチルアセトン法による実験の流れ

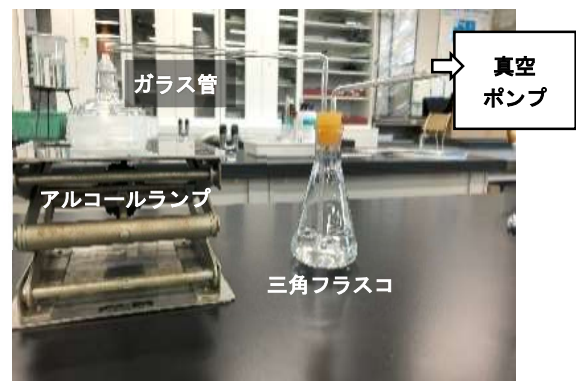


図6. アセチルアセトン法の実験装置

〈結果・考察〉

燃焼時間の経過により、水溶液の吸光度は増加する傾向がみられた (図7)。

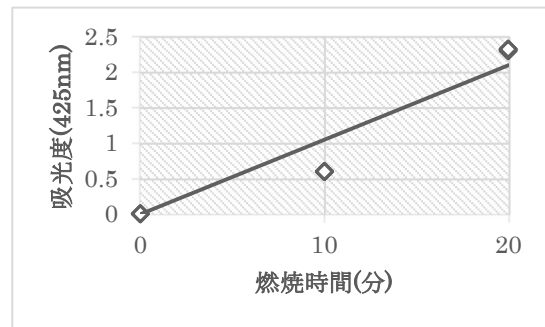


図7. 燃焼時間による吸光度の変化

燃焼時間が 0~10 分の時よりも、10~20 分の時の方が吸光度の増加率は大きかった。これは、アルコールランプの炎がエアコンの風の影響を受け、燃焼が不安定だったためと考えられる。実験を重ねても値

が不安定だったことから、実験方法を工夫する必要がありそうだった。今後は、アルコールランプの燃焼によって発生したホルムアルデヒドをより正確に吸引するために、ランプの炎に漏斗を被せて吸引する方法を検討中である。

## 6. まとめ

2022年8月に発生した奈良市東紀寺町におけるアルデヒド類の高濃度事例について、一過性の局所的な高濃度事例と考えられるが、現在のところ有効な考察ができていない。検証実験の実現を目指して、これからの実験方法の見直しを進めていきたいと考えている。

## 7. 謝辞

本研究は、公益社団法人大気環境学会「大気環境未来60」の支援を受けています。測定および解析は、大阪府立環境農林水産総合研究所および奈良県景観・環境総合センターにご指導いただきました。奈良女子大学附属中等教育学校第2体育館改修工事の施工資料は、奈良国立大学機構施設課より提供頂きました。体育館改修工事で用いた塗料の詳細データは、メーカーの方に教えて頂きました。ありがとうございます。

## 8. 追記

本研究は、日本化学会近畿支部第39回高等学校・中学校化学研究発表会(2022年12月26日,大阪大学,奨励賞受賞)および気環境学会近畿支部第11回研究発表会(2022年12月28日,大阪大学,支部長賞受賞)で発表した。

本研究の一部は、読売新聞奈良版(2022

年12月30日)で紹介された。

高校化学グランドコンテスト(2023年10月28日,29日),及びJapan Super Science Fair 2023(2023年11月4日)で発表した。

## 9. 参考文献

- 1) 廣谷美羽, 福留菜月, 大気汚染物質を捕まえろ, 第64回日本学生科学賞(文部科学大臣賞), 2020.
- 2) 環境省水・大気環境局 大気環境課, 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル, 2019.
- 3) 平成11-12年度たばこ煙の成分分析について, 厚生労働省報告.
- 4) 秋津裕志, 伊佐治信一, 朝倉靖弘, 平林靖, 梅原勝雄, 林産試験場報, 2006, 20, 8.
- 5) 埼玉県立蕨高等学校・化学部, 擬似光化学スモッグ中のアルデヒド及びCO<sub>2</sub>濃度測定, 2008.
- 6) ホルムアルデヒド及び前駆物質の分析方法 資料2 参考8, 厚生労働省報告
- 7) 繊維技術委員会, 日本界面活性剤工業会, 繊維製品中の微量ホルムアルデヒド分析法の問題について, 繊維製品消費科学, 1973, Vol.14 No.6.