

都内大気中有機酸濃度の測定

齋藤 育江^a, 大貫 文^a, 牧 倫郎^b, 雑賀 絢^c, 村井 敦^d, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^e

都内大気中のギ酸及び酢酸の濃度を把握することを目的として、有機酸をガス状及び粒子状に分けて測定可能な方法を開発し、1年間の調査を行った。調査は平成26年4月～平成27年3月に行い、大気採取地点は、大気汚染常時監視測定局から甲州街道大原測定局（自排局）及び中野区若宮測定局（一般局）を選定した。また、参考地点として当センターを加え、計3か所において毎月3日間、ギ酸及び酢酸濃度を調査した。ギ酸及び酢酸濃度の経時変化をみると、春季・夏季の方が濃度が高く、秋季・冬季には濃度が低下する季節変動がみられた。大原測定局と若宮測定局を比較すると、ギ酸及び酢酸の1年間の濃度平均値（ガス状及び粒子状合計）は、大原測定局がギ酸 7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 11.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、若宮測定局がギ酸 6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、ギ酸、酢酸ともに、大原測定局の方が1.2倍高く、有意差がみられた（ギ酸 $p<0.05$ 、酢酸 $p<0.01$ ）。両測定局で測定したギ酸及び酢酸をガス状と粒子状に分けて比較すると、12月～1月にはガス状の割合が減少する傾向がみられたが、年間平均で、ガス状有機酸はガス状及び粒子状合計の57%～82%を占めていた。また、ガス状の割合は、ギ酸よりも酢酸の方が高かった。当センターでの大気採取は、高さ22 mの屋上で行ったが、ギ酸及び酢酸濃度の年間平均値（ガス状及び粒子状合計）は、ギ酸 8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、他の2か所の測定局よりも高かった。この原因としては、ビル屋上から排出されているボイラーの排気など、高所から排出されている燃焼ガスの影響が推察された。

キーワード: 大気, 有機酸, ギ酸, 酢酸, ガス状, 粒子状, ミニチュア拡散スクラバー

はじめに

ギ酸及び酢酸は自然界に広く存在する有機酸である。ギ酸は植物や昆虫の体内で生合成され、その物質名はアリから単離されたことに由来する¹⁾。酢酸は植物及び人を含む動物の体内で生合成されている²⁾。また、これらの有機酸は工業的に合成されて、種々の有機薬品の原料として使用されるほか、有機物の燃焼によっても生成する^{3,4)}。

筆者らは既報⁵⁾において、ディーゼル排気微粒子除去装置（Diesel Particulate Filter, 以下DPFと略す）を装着した自動車の排ガスに、ギ酸及び酢酸が比較的高濃度に含まれていることを報告した。これらの有機酸は、DPFに組み込まれた酸化触媒の作用により、排ガス中の有機物が酸化されて生成したものと考えられる。また、ディーゼル自動車だけでなく、ガソリン車の排ガスからもギ酸及び酢酸は検出されており⁴⁾、大気中有機酸への自動車起源有機酸の寄与は、ギ酸41%、酢酸18%との報告もある⁴⁾。なお、大気中に放出された有機酸は、雨や霧に溶解することが知られており、雨の酸性度に寄与するギ酸及び酢酸の割合は約5%と報告されている^{6,7)}。

大気中に存在するギ酸及び酢酸の発生源は、上記のような一次的排出源以外に、光化学反応によって大気中の揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, 以下VOCと略す）から二次的に生成されることが知られており、光化学スモッグとの関連が指摘されている^{8,9)}。しかし、都内大気中のギ酸及び酢酸濃度については、これまでほとんど報告がない。そこで、本研究では、都内大気中のギ酸及び酢酸濃度を把握することを目的として、ガス状及び粒子状に分別して測定可能な有機酸測定法を確立し、1年間の大気調査を実施した。大気採取地点は、大気汚染常時監視測定局から、一般環境大気測定局（一般局）1か所及び自動車排出ガス測定局（自排局）1か所を選定し、参考地点として、健康安全研究センター（以下センターと略す）を加えて、毎月行ったので、得られた結果を報告する。

実験方法

1. 大気中ギ酸及び酢酸測定方法の検討

大気中の有機酸測定法を確立するにあたり、ギ酸及び酢酸をガス状及び粒子状に分けて捕集が可能なこと、空気採

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 健康安全部環境保健衛生課
163-8001東京都新宿区西新宿二丁目8-1都庁第一本庁舎21階南側

^c 東京都多摩立川保健所生活環境安全課
190-0021 東京都立川市羽衣町 2-63

^d 東京都多摩府中保健所生活環境安全課
183-0022 東京都府中市宮西町 1-26-1 東京都府中合同庁舎内

^e 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

取時間を24時間として測定が可能なることを目指した。大気捕集の機材としては、ガス状有機酸捕集に、ミニチュア拡散スクラバー (MDS-1, ガステック製)¹⁰⁾を用い、粒子状有機酸は、ミニチュア拡散スクラバーの下流側にミゼットインピンジャー (G-1型, 柴田科学製) を接続して捕集することとした。ミニチュア拡散スクラバーの構造をFig. 1に示す。本製品はホルムアルデヒド測定用として市販されているもので、透明なプラスチックチューブの内側に多孔質テフロン (以下PTFEと略す) チューブを入れた2重管構造になっている。空気採取時には、内管のPTFEチューブに吸収液を入れ、内管と外管の間に空気を通して、PTFEチューブ内の吸収液に空気中のホルムアルデヒドを捕集する仕組みになっている。このミニチュア拡散スクラバーを用いた有機酸測定については、短時間 (3時間) でのガス状有機酸の捕集については報告があるが¹¹⁾、24時間での捕集や、酢酸の捕集についてはデータが示されていない。そこで、ミニチュア拡散スクラバーを用いてガス状の有機酸及び酢酸を24時間捕集可能な条件について検討を行った。

検討に使用する有機酸及び酢酸の混合ガスは、有機酸 (特級, 和光純薬製) 及び酢酸 (特級, 和光純薬製) をディフュージョンチューブ (D-10, ガステック製) に注入後、2 L用吸引鐘 (柴田科学製) にセットし、清浄な乾燥空気 (温度25°C, 相対湿度15%) を2 L/minで通気して発生させた。

この混合ガスを、ミニポンプ (MP-Σ30, 柴田科学製) を用いて、直列に連結した2本のミニチュア拡散スクラバー及びミゼットインピンジャーに通気して実験を行った。捕集装置の写真をFig. 2左側に示す。有機酸及び酢酸の混合ガスは、流速50 mL/min及び100 mL/minで24時間通気して、ガス状有機酸及び酢酸のスクラバーによる捕集効率を調査した (n=1)。また、流速50 mL/minでのガス状有機酸捕集効率のばらつきをみるために、同様の実験をn=3で行った。ミニチュア拡散スクラバーのPTFE管に入れる吸収液は、1本あたり5 mM水酸化ナトリウム溶液1 mL、ミゼットインピンジャーの吸収液は蒸留水10 mLとした。

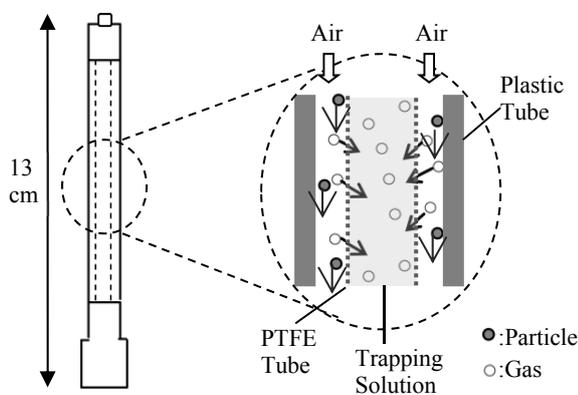


Fig. 1 Structure of Miniature Diffusion Scrubber

2. 都内大気中の有機酸調査方法

都内大気調査は、平成26年4月～平成27年3月に行い、大気採取地点は、一般局が中野区若宮測定局 (東経139度39分43秒, 北緯35度40分21秒, 地上からの高さ1.5 m)、自排局が甲州街道大原測定局 (東経139度38分39秒, 北緯35度43分13秒, 地上からの高さ1.5 m) で、参考地点のセンター (東経139度41分53秒, 北緯35度42分22秒) では、屋上 (地上からの高さ22 m) で採取を行った。また、センターでは、9月より敷地内の地上における測定を追加した。いずれも平日の午前10時～11時に採取を開始して、約24時間後に採取を終了し、サンプラーを交換する操作を3回連続で毎月行った。調査に使用した機材の概要をFig. 2に示す。捕集装置 (Fig. 2左側) には、ミニチュア拡散スクラバー2本及びミゼットインピンジャー1本を直列に接続して用い、ミニポンプにより、流速50 mL/minで大気を24時間採取した (空気量72 L)。捕集装置及びミニポンプは、ステンレス製架台 (Fig. 2右側) の中に入れ、大気吸引口が地面からの高さ (センター屋上では床からの高さ) 1.5 mとなるように設置した。ステンレス製架台は、底面がメッシュになっており、屋根の下側からも空気が流入する構造になっている。なお、ミニチュア拡散スクラバーのPTFE管に入れる吸収液は、1本あたり5 mM水酸化ナトリウム溶液1 mL、ミゼットインピンジャーの吸収液は蒸留水5 mLとした。

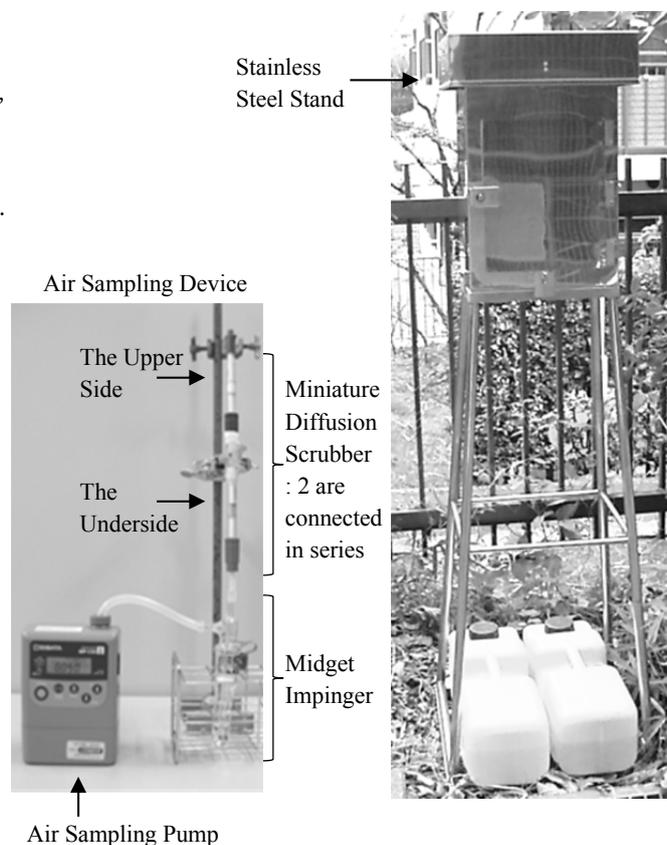


Fig. 2 Photo of Air Sampling Apparatus

3. イオンクロマトグラフによるギ酸及び酢酸の分析

大気採取後は、ミニチュア拡散スクラバーについては、2本分の吸収液を同じ試験管に移し、各スクラバーのPTFEチューブ内を0.5 mLの蒸留水ですすいで、すすぎ液を吸収液に合わせた。その後、試験管の目盛で3 mLとし、ガス状有機酸測定用の試料とした。インピンジャー内の吸収液は、液量を測り、粒子状有機酸測定用試料Aとした。また、スクラバーの内管と外管の間に粒子状有機酸が少量残留している可能性が考えられたため、内管と外管の間を蒸留水1 mLで洗浄し、2本分の洗浄液を合わせて、粒子状有機酸測定用試料Bとした。それぞれの試料は、イオンクロマトグラフにより、ギ酸及び酢酸の濃度を測定し、採取空気量から空气中ギ酸及び酢酸の濃度を算出した。なお、粒子状有機酸濃度は、試料A及びBから算出した濃度を合計した。イオンクロマトグラフの分析条件をTable 1に示す。

結 果

1. 大気中ギ酸及び酢酸測定方法

ギ酸及び酢酸の混合ガスを、流速50 mL/min及び100 mL/minで捕集装置に24時間通気した結果をTable 2に示す。表中の数値は、ミニチュア拡散スクラバー上段、下段及びインピンジャーに捕集された有機酸量の合計を100%とし、各捕集管に捕集された有機酸量を割合で表したものである。実験に用いた混合ガスの有機酸濃度は、ギ酸 510 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 470 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。いずれの流速においても、インピンジャーに捕集された有機酸の割合は0.8%以下と少なく、流速100 mL/minまでは、2本のスクラバーで24時間の有機酸ガス捕集が可能であった。しかし、上下のミニチュア拡散スクラバーで捕集された有機酸の割合をみると、50 mL/minに比べて100 mL/minでは、下段に捕集された有機酸の割合が増加しており、酢酸では57.1%が下段のスクラバーに捕集されていた。

また、有機酸ガスを24時間通気後の吸収液の液量を計測したところ、流速50 mL/minでは、上段 0.5 mL、下段 0.8 mLであったのに対し、流速100 mL/minでは、上段 0.2 mL、下段 0.5 mLと、上段の吸収液はわずかしかなかった。吸収液は水酸化ナトリウム溶液であるため、液量が

減少しても、捕集した有機酸が再揮発することは無いが、液体がすべて蒸発した場合は、析出した有機酸塩が分解する可能性も考えられた。今回の実験は室温(24°C)で行ったが、夏季の測定では高温による更なる液量減少が予想されたことから、実際の大気採取は50 mL/minで行うこととした。

次に、流速50 mL/minでのガス状有機酸捕集効率のばらつきをみるために、 $n=3$ で実験を行った。その結果、上段の捕集効率はギ酸 96.7 \pm 0.75%、酢酸 85.4 \pm 1.4%、下段はギ酸 3.1 \pm 0.91%、酢酸 14.2 \pm 1.4%と求められ、上段及び下段の合計は、ギ酸、酢酸ともに99%以上で、2本のミニチュア拡散本のスクラバーを連結して用いることにより、効率良く24時間のガス状有機酸捕集ができることがわかった。なお、定量下限値は、吸収液のブランクの3倍から求め、50 mL/minで大気を24時間採取した場合、ガス状、粒子状ともに、ギ酸0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2. 都内大気中ギ酸及び酢酸の測定結果

大気採取を実施した日付及び各測定地点における大気採取期間中の平均温度及び平均相対湿度をTable 3に示す。センターでは、屋上での測定に加えて、9月より敷地内の地上(高さ1.5 m)における測定を開始したことから、そのデータも合わせて示す。気温については、いずれの測定地点でも8月が最も高く(30.8°C~32.0°C)、12月が最も低かった(3.4°C~6.1°C)。なお、若宮測定局では、ポンプの不具合により9月9日~10日の測定は欠測であった。

1) 大原測定局及び若宮測定局の結果

大原測定局及び若宮測定局において得られたギ酸及び酢酸の濃度推移をFig. 3に示す。左図は大原測定局、右図は若宮測定局の濃度推移であり、濃度はガス状及び粒子状の合計値を、日付は測定を開始した日を示している。各測定局における濃度最大値は、大原測定局がギ酸 23.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8月7日)、酢酸 30.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7月15日)、若宮測定局がギ酸 23.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5月29日)、酢酸29.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5月29日)であった。大原測定局、若宮測定局ともに、ギ酸よりも酢酸の方が濃度が高い傾向がみられ、季節的には春季・夏季に高く、秋季・冬季に低くなる季節変動がみられた。各測定局における有機酸濃度について単相関分析を行うと、ギ

Table 1 Operation Condition for Ion Chromatography

Ion Chromatography	Dionex TM ICS-1000
Column	Dionex IonPac TM AS11-HC (4×250 mm)
Mobil Phase	KOH 2.5 mM (8 min)-4 min-40 mM (8 min)
Column Temp.	35°C
Flow Rate	1.0 mL/min
Detector	Electric Conductivity Detector (Suppressor: AERS 500)
Injection Vol.	100 μL

Table 2 The Percentage of Gaseous Organic Acid Absorption in Miniature Diffusion Scrubber and Midget Impinger

Air Flow Rate	Sampler		Formic Acid (%)	Acetic Acid (%)
	Scrubber	Impinger		
50 mL/min	Scrubber Upper side		96.2	84.2
	Scrubber Underside		3.6	15.8
	Impinger		0.2	0
100 mL/min	Scrubber Upper side		63.9	42.1
	Scrubber Underside		35.9	57.1
	Impinger		0.2	0.8

酸と酢酸の相関係数は、大原測定局 $r=0.857$ ($p<0.01$)、若宮測定局 $r=0.923$ ($p<0.01$) であり、ギ酸と酢酸の間に有意な相関がみられた。また、2測定局で得られた結果について、ギ酸及び酢酸に分けて単相関分析を行うと、ギ酸 $r=0.875$ ($p<0.01$)、酢酸 $r=0.916$ ($p<0.01$) であり、大原測定局と若宮測定局の測定値には有意な相関がみられた。

各測定局のギ酸及び酢酸濃度について、ガス状及び粒子状に分けた月毎の平均値をTable 4に示す。平均値の算出にあたっては、不検出を「0」として、各月3日間の測定値を平均した。月別にみると、ガス状ギ酸では、大原測定局は8月 ($14.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、若宮測定局は4月 ($11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に最も濃度が高かった。また、粒子状ギ酸 (大原 $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、若宮 $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、ガス状酢酸 (大原 $20.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、若宮

$18.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及び大原測定局の粒子状酢酸 ($7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、7月が最も高濃度だった。若宮測定局の粒子状酢酸は、4月が最も高かった ($6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。また、ガス状ギ酸については、両測定局ともに1月は検出されず、粒子状酢酸は、両測定局ともに3月には検出されなかった。その他、若宮測定局では、粒子状ギ酸が3月、粒子状酢酸が9月には検出されなかった。

Fig. 4に1年間のギ酸及び酢酸濃度を平均し、ガス状・粒子状合計、ガス状及び粒子状に分けて測定局別に比較した結果を示す。なお、棒グラフ上の数値は年間平均値を表す。大原測定局と若宮測定局を比較すると、ギ酸 (ガス状・粒子状の合計) の平均値は、大原 $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、若宮 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、大原測定局の方が1.2倍濃度が高く、有意差がみられた

Table 3 Ambient air Sampling Date, Average Temperature and Relative Humidity at Sampling Points

Month	Sampling Date	Temp.(°C)				Relative Humid.(%)			
		Ohara ¹⁾	Wakamiya ²⁾	Institute ³⁾ Rooftop	Institute ³⁾ Ground	Ohara ¹⁾	Wakamiya ²⁾	Institute ³⁾ Rooftop	Institute ³⁾ Ground
2014									
Apr.	15~18	17.5	17.6	19.4	—	50.3	53.7	46.4	—
May	27~30	24.6	23.4	24.8	—	65.1	71.7	59.1	—
Jun.	17~20	24.8	24.6	25.7	—	65.7	67.8	56.5	—
Jul.	15~18	28.7	28.4	28.8	—	70.0	71.8	60.8	—
Aug.	5~8	30.8	30.6	32.0	—	63.7	64.3	52.0	—
Sep.	9~12	23.1	21.7	23.3	22.8	73.7	83.6	68.7	72.7
Oct.	21~24	15.6	15.1	16.6	13.9	84.6	88.0	79.6	72.7
Nov.	25~28	10.8	10.3	12.1	10.6	84.8	87.3	74.2	85.4
Dec.	16~19	4.1	3.8	6.1	3.4	52.1	53.2	47.7	58.5
2015									
Jan.	19~22	5.1	4.9	7.1	5.2	55.6	58.8	46.8	53.2
Feb.	17~20	4.9	4.5	6.6	5.1	80.3	80.6	69.1	79.5
Mar.	10~13	7.3	7.2	9.4	8.0	35.2	37.2	32.4	34.2

1) Koushu Road Ohara Station: Roadside Air Pollution Monitoring Station (1.5 m above the ground)

Longitude: 139° 39' 43" east; Latitude: 35° 40' 21" north.

2) Nakano-ku Wakamiya Station: Ambient Air Monitoring Station (1.5 m above the ground)

Longitude: 139° 38' 39" east; Latitude: 35° 43' 13" north.

3) Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, Rooftop(22 m above the ground), Ground(1.5 m above the ground)

Longitude: 139° 41' 53" east; Latitude: 35° 42' 22" north.

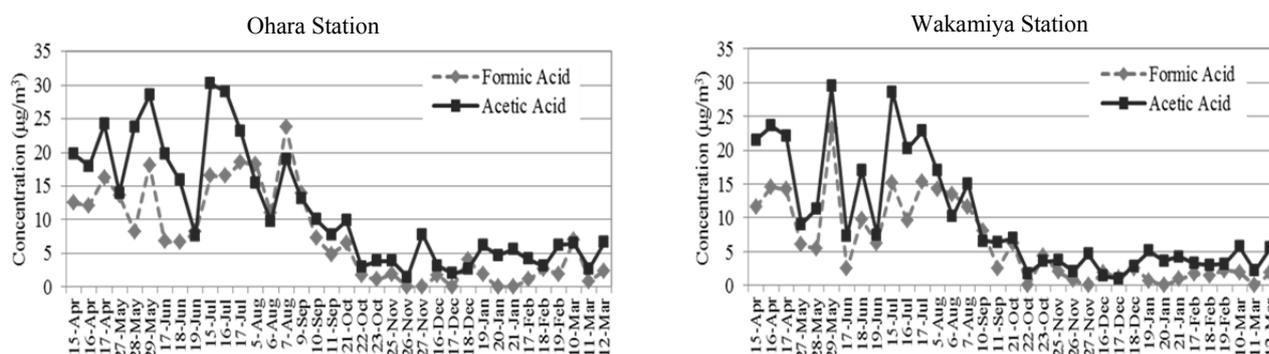


Fig. 3 Concentration of Formic Acid and Acetic Acid at Ohara Station and Wakamiya Srtaion

($p < 0.05$). 酢酸 (ガス状・粒子状の合計) では, 大原 $11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 若宮 $9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 大原測定局の方が1.2倍高濃度で, 有意差がみられた ($p < 0.01$). 次に, ガス状及び粒子状に分けて, 平均値を比較すると, ガス状有機酸は, ギ酸及び酢酸ともに大原の方が高く, 酢酸では有意差がみられた ($p < 0.01$). 一方, 粒子状については, ギ酸及び酢酸ともに測定地点による濃度差はほとんど見られなかった.

次に, 大気中有機酸の存在形態について, ガス状/粒子状の変化をみるため, ガス状割合の月別推移を, Fig. 5に示す. ガス状割合は, ガス状有機酸の濃度をガス状及び粒子状の合計濃度で除して求め, 各月3日間の値を平均した. ギ酸では, 大原測定局及び若宮測定局ともに4月~9月はガ

ス状割合が75%以上であったが, 冬季に向かってガス状割合が減少し, 1月には両測定局ともにガス状割合が0%まで低下した. その後, ガス状割合は再び増加し3月には67~75%となった. 酢酸については, 4月~11月の間, ガス状割合が75%以上を占めていたが, 12月にはガス状割合が50%台に低下し, その後再び増加して, 3月には両測定局ともに, ガス状割合が100%となった. 測定局別にガス状割合の年間平均値を比較すると, ギ酸では, 大原 59.2%, 若宮 56.8%, 酢酸では, 大原 81.5%, 若宮 78.8%であり, ギ酸及び酢酸ともに, 大原測定局の方がガス状割合が高かったが, 有意差はみられなかった. ギ酸と酢酸の比較では, 酢酸の方が, ガス状割合が高かった.

Table 4 Monthly Averages of Formic Acid and Acetic Acid at Ohara Station and Wakamiya Station

Month	Ohara				Wakamiya			
	Formic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Formic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle
Apr.	12.3	1.3	16.8	3.9	11.4	2.1	16.1	6.3
May	12.2	1.1	19.6	2.5	9.1	2.4	13.9	2.7
Jun.	4.6	2.6	12.2	2.3	5.4	0.78	8.5	2.2
Jul.	12.8	4.4	20.3	7.1	9.6	3.7	18.4	5.5
Aug.	14.2	3.5	11.2	3.5	10.5	2.6	11.5	2.5
Sep.	7.1	1.6	10.0	0.40	4.1	1.2	6.5	0
Oct.	1.9	1.2	4.5	1.1	2.2	1.3	3.3	0.85
Nov.	0.34	0.32	3.9	0.50	0.49	0.44	2.7	0.81
Dec.	0.28	1.7	1.3	1.3	0.24	1.6	1.0	0.77
Jan.	0	0.63	4.1	1.4	0	0.55	3.2	1.1
Feb.	1.0	0.91	3.7	0.83	1.0	0.84	2.5	0.66
Mar.	1.7	1.7	5.3	0	1.3	0	4.5	0

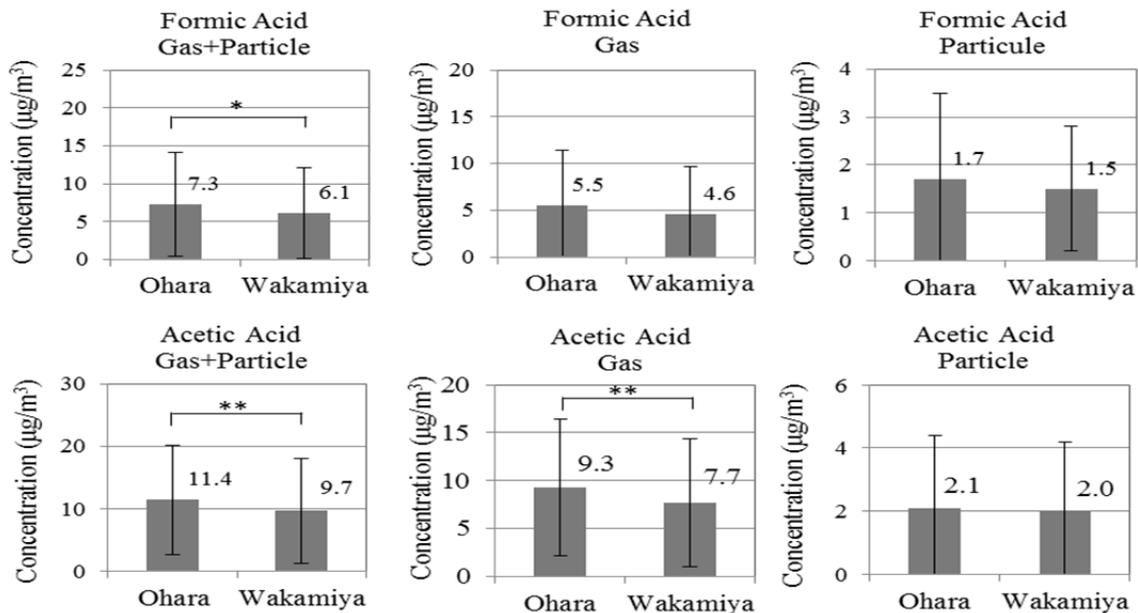


Fig. 4 Annual Average of Ambient Formic Acid and Acetic Acid at Ohara Station and Wakamiya Station

The numerical value on the bar graph shows an annual average.

2) 健康安全研究センターの測定結果

センターは近傍に幹線道路が無く、一般局の若宮測定局の測定データを補完するための参考地点という位置付けで測定を行った。Fig. 6にセンター屋上及び地上で測定したギ酸及び酢酸の濃度推移を示す。左図はセンター屋上、右図はセンター地上の濃度推移であり、濃度はガス状及び粒子状の合計値を、日付は測定を開始した日を示している。センター屋上 (Fig. 6 左図) の最大値は、ギ酸 38.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8月7日)、酢酸 30.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7月17日) であり、これらは、同じ測定日に若宮測定局において観測された有機酸濃度 (8月7日ギ酸11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 7月17日酢酸22.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の1.3~3.2倍の高値であった。このギ酸濃度最大値は大原測定局の最大値 (8月7日ギ酸23.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも高く、センター屋上で大原測定局を超えるギ酸濃度が検出されることは予想外であった。そこで、その原因として、地上22 mという採取地点の高さが影響しているかどうかを調べるため、9月よりセンター敷地内の地上1.5 mでの測定を追加した。センター地上 (Fig. 6 右図) の最大値は、測定を開始した9月9日に検出され、ギ酸 13.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、同じ測定日にセンター屋上において観測された有機酸濃度 (ギ酸17.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 酢酸7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の66%~79%であった。センター屋上における有機酸濃度の季節変動については、2つの測定局と同様に、春季・夏季に濃度が高く、秋季・冬季に低くなる季節変動がみられたが、11月27日の

酢酸 (27.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) については、他の測定地点と比較して高濃度を示した (大原7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 若宮4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, センター地上10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

センターにおける有機酸濃度について単相関分析を行うと、ギ酸と酢酸の相関係数は、屋上 $r=0.504$ ($p<0.01$)、地上 $r=0.771$ ($p<0.01$) であり、ギ酸と酢酸の間に有意な相関がみられた。次に、屋上と地上で得られた結果について、ギ酸及び酢酸に分けて単相関分析を行うと、ギ酸 $r=0.849$ ($p<0.01$)、酢酸 $r=0.701$ ($p<0.01$) であり、センターの屋上と地上の測定値には有意な相関がみられた。また、センター屋上及び地上と他の測定地点のギ酸及び酢酸濃度の関連については、ギ酸及び酢酸ともに、両測定局の濃度と有意な相関がみられた (いずれも $p<0.01$)。

センターの屋上及び地上のギ酸及び酢酸濃度について、ガス状及び粒子状に分けて月毎に平均した結果を Table 5 に示す。センター屋上では、ギ酸はガス状及び粒子状ともに8月が最も高く (ガス状 17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 粒子状 3.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、酢酸ではガス状は7月 (20.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、粒子状は11月に最も高かった (5.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。センター屋上と地上を比較すると、ギ酸については、ガス状では各月ともに屋上の方が濃度が高く、粒子状では地上の方が高かった。一方、酢酸ではガス状、粒子状ともに地上よりも屋上の方が濃度が高い傾向がみられた。9月~3月のギ酸及び酢酸濃度平均値を算出し、センター屋上とセンター地上と比較すると、ギ

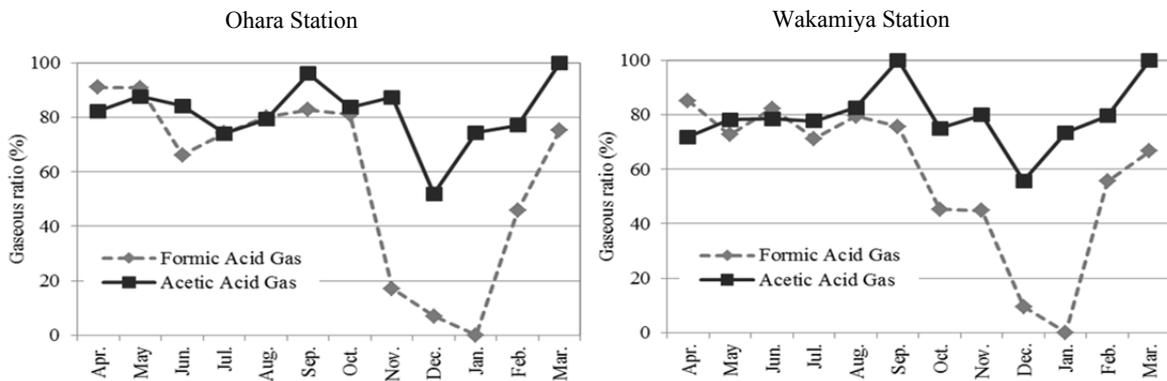


Fig. 5 Monthly Trends of Gaseous Ratio for Formic Acid and Acetic Acid at Ohara Station and Wakamiya Station

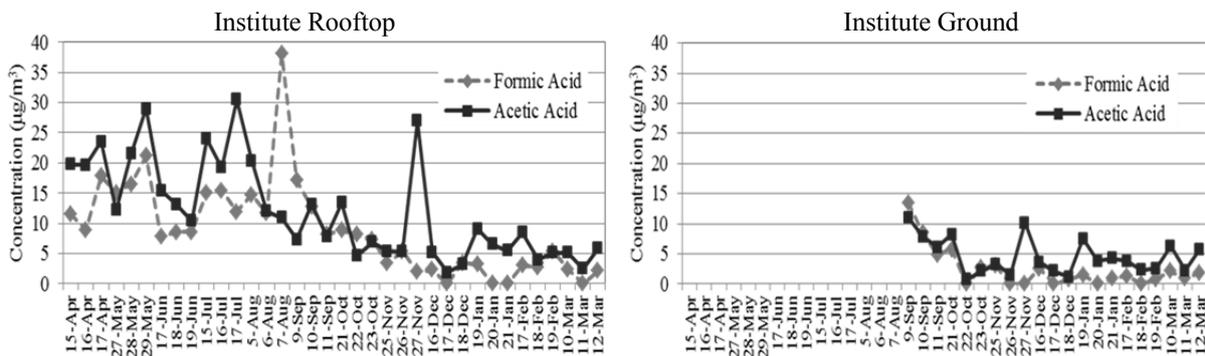


Fig. 6 Concentration of Formic Acid and Acetic Acid at Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

酸（ガス状・粒子状の合計）は屋上 $4.5 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 地上 $1.9 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 酢酸（ガス状・粒子状の合計）は屋上 $7.8 \pm 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 地上 $4.2 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と, 地上に比べて屋上の方が高く, 有意差がみられた（いずれも $p < 0.01$ ）. また, センター屋上における1年間の有機酸濃度平均値は, ギ酸 $8.9 \pm 7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 酢酸 $12.1 \pm 8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, ギ酸は, 大原測定局 ($7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及び若宮測定局 ($6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも有意に高く（センター屋上-大原 $p < 0.05$, センター屋上-若宮 $p < 0.01$ ）, 酢酸は, 若宮測定局 ($9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも有意に高かった ($p < 0.01$) .

次にセンター屋上及び地上で測定した有機酸のガス状割合の月別推移をFig. 7に示す. 大原及び若宮測定局と同様に, 冬季にはガス状割合が減少する傾向がみられたが, センター屋上では, 他の測定地点に比べてその減少割合が小さい傾向がみられた. ギ酸のガス状割合についてみると, 大原及び若宮測定局では1月のガス状割合が0%であったのに対し, センター屋上では24%であった. また酢酸についても, 大原及び若宮測定局では12月のガス状割合が50%台まで減少したのに対し, センター屋上では11月の62%が最低であった. 一方, センター地上では, 12月にギ酸のガス状割合が0%に低下し, 酢酸のガス状割合も36%と, 大原及び若宮測定局よりも, 冬季のガス状割合減少が顕著に

みられた. なお, センター屋上におけるガス状割合の年間平均値は, ギ酸72.2%, 酢酸80.0%で, ギ酸では, 大原測定局 (59.2%) 及び若宮測定局 (56.8%) に比べて, ガス状割合が高かった.

考 察

今回の調査に使用したミニチュア拡散スクラバーで, ギ酸及び酢酸の混合ガスを24時間捕集した場合, ギ酸と酢酸で, 上下2本のスクラバーによる捕集割合が異なっており, 上段で捕集された割合は, 酢酸よりもギ酸の方が多かった. ミニチュア拡散スクラバーでは, 多孔質PTFE膜の内壁にガス状有機酸が拡散し, チューブ内の吸収液に捕集される仕組みになっているが, この拡散速度は物質によって異なり, 拡散係数に依存する¹⁰⁾. ギ酸と酢酸の拡散係数を比較すると, 酢酸 ($0.105 \text{ cm}^2/\text{s}$)¹²⁾よりもギ酸 ($0.129 \text{ cm}^2/\text{s}$)¹²⁾の方が拡散係数が大きい. したがって, 酢酸よりもギ酸の方が拡散速度が速いことから, 上段のスクラバーに捕集される割合は, ギ酸の方が多かったと考えられる. また, 混合ガスを流速50 mL/min及び100 mL/minで通気した場合, ギ酸及び酢酸ともに, 流速の大きい方が, 下段で捕集される有機酸の割合が増加した. この原因としては, 流速が大

Table 5 Monthly Average of Formic Acid and Acetic Acid at Institute Rooftop and ground

Month	Rooftop				Ground			
	Formic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Formic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Acetic Acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle	Gas	Particle
Apr.	11.2	1.5	15.7	5.3	— ¹⁾	—	—	—
May	15.7	1.8	17.6	3.3	—	—	—	—
Jun.	7.4	0.86	11.0	2.0	—	—	—	—
Jul.	10.4	3.7	20.2	4.4	—	—	—	—
Aug.	17.7	3.8	11.9	2.5	—	—	—	—
Sep.	11.2	1.5	8.6	0.81	7.8	8.3	1.2	0
Oct.	5.9	2.2	6.9	1.4	1.7	2.5	1.1	1.1
Nov.	2.1	1.4	6.6	5.9	0.30	4.3	0.72	0.72
Dec.	1.9	0	2.4	1.0	0	1.1	1.1	1.2
Jan.	2.0	0.30	5.5	1.6	0.25	4.4	0.55	0.75
Feb.	2.1	1.6	4.3	1.5	0.28	2.2	0.46	0.71
Mar.	1.5	0	4.3	0.25	1.3	4.2	0.30	0.56

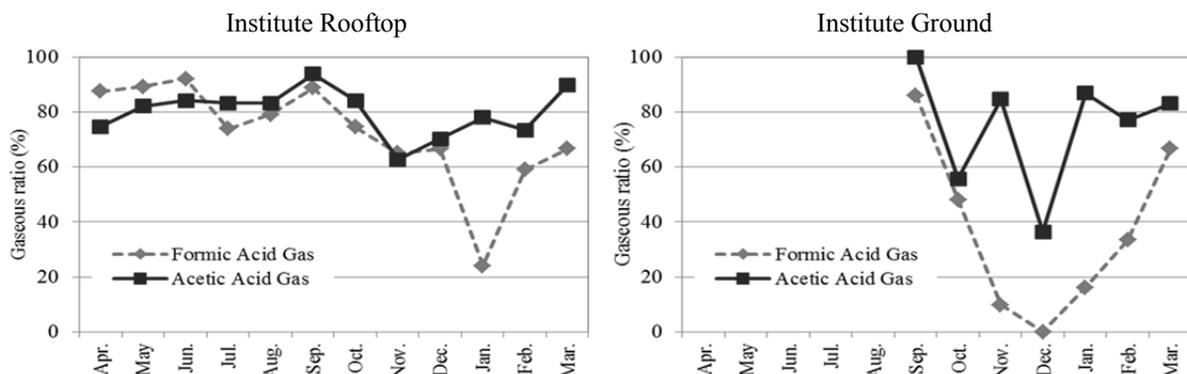


Fig. 7 Monthly Trends of Gaseous Ratio for Formic Acid and Acetic Acid at the Institute Rooftop and Ground

きいほど、ガス状有機酸とPTFE膜の接触時間が短くなり、ガス状有機酸の全量を捕集するために必要なPTFE膜の長さが長くなること、また、スクラバーへの通気に伴ってPTFEチューブ内の水分が揮発して吸収液量が減少し、上段の有機酸捕集効率が低下することが考えられる。液量の減少は、通気後の吸収液量の計測結果からもわかるように、下段よりも上段の方が著しく、空気採取流速が早いほど、液量の減少が大きいことが予測された。

今回の調査により、都内大気中のギ酸及び酢酸濃度は、春季・夏季に高く、秋季・冬季に低い季節変動を示すことがわかった。ギ酸及び酢酸は、大気中の光化学反応によってVOCから生成されるため⁸⁾、日射量の多い春季・夏季には、光化学反応によるギ酸及び酢酸の生成が盛んになり、大気中濃度の上昇に寄与していることが推察される。なお、大原測定局は自排局であることから、自動車排ガス由来の有機酸量の変動を推測するため、平成26年における一般道路の月別自動車走行台数を確認したところ¹³⁾、年間を通してほぼ一定の走行台数であった。

自排局の大原測定局と一般局の若宮測定局において、年間のギ酸及び酢酸の濃度平均値は、いずれも、大原の方が1.2倍高濃度で有意差がみられた。そこで、東京都環境局が公表している両測定局の窒素酸化物濃度の1時間値¹⁴⁾を用い、大気採取開始時刻から終了時刻までの24時間平均値を算出して、有機酸濃度（ガス状・粒子状の合計）との関連について解析を行った。その結果、大原測定局ではギ酸、酢酸と窒素酸化物濃度との間に有意な負の相関がみられ

（いずれも $p < 0.01$ ）若宮測定局では、ギ酸、酢酸ともに有意な相関はみられなかった。今回の調査は、一般局及び自排局、それぞれ1か所を対象としたものであり、大気中ギ酸及び酢酸濃度と自動車排ガスとの関連は明らかにはならなかった。

有機酸のガス状割合についてギ酸と酢酸とを比較すると、酢酸の方がギ酸よりもガス状割合が高かった。大気中の有機酸類がガス状から粒子状に変化する要因としては、低温による固体化及び主にアンモニアなどの塩基性ガスとの反応による塩の形成が考えられる。固体化については、ギ酸の融点は8.4℃、酢酸の融点は16.0℃であるため、冬季の低温により、ギ酸及び酢酸の固体化が促進されると考えられる。また、アンモニウム塩について、ギ酸アンモニウム及

び酢酸アンモニウムの物理化学的性状をみると、酢酸アンモニウムは潮解性を有し、空気中の水分を吸収して加水分解しガス化するため、蒸気圧を有する（11.95 mm Hg, 25℃）¹⁵⁾。ギ酸アンモニウムも潮解性を有するが、蒸気圧は酢酸アンモニウムよりも低い（1 mm Hg, 20℃）¹⁶⁾。したがって、ギ酸アンモニウムよりも酢酸アンモニウムの方が、ガス化し易いと考えられることから、酢酸の方がガス状割合が高い可能性が推察される。

センター屋上と地上の有機酸濃度を比較すると、屋上の方が有意に高濃度であったことから、屋上で測定されたギ酸及び酢酸は、地上付近で発生したものが屋上まで拡散したのではなく、地上22 mの上空に、より近い場所から発生している可能性が推察された。センター屋上では、風向及び風速を測定していることから、ギ酸濃度が突出して高かった8月7日及び酢酸濃度が高かった11月27日の風向、風速データ（大気採取開始時刻から終了時刻までの平均）を用いて、センター屋上で計測された有機酸の発生源の推定を試みた。8月7日の風向は南南西～南で24時間の平均風速は1.1 m/sであった。したがって、8月7日に高濃度を示したギ酸は南南西方向から、飛来している可能性が推察された。この方角に何らかの燃焼ガスを発生する設備があるかどうか確認したところ、屋上で測定を行っている実験棟の南西側に隣接する別の実験棟（6階建て）の屋上に、ガスボイラーの排気塔があり、屋上測定場所から排気塔までの距離は68 mであった。そこで、排気塔付近とセンター屋上で同時に有機酸濃度を測定して比較したところ、酢酸は同程度であったが、ギ酸は排気塔付近の方が2.1倍高かった。また、センターから南南西197 mには5階建てのビジネスホテルがあり、目視で屋上にボイラーの排気塔があることを確認した。なお、8月の他の測定日である8月5日及び8月6日の風向も8月7日と同様に南南西～南であり、24時間平均風速は5日が1.5 m/s、6日が1.3 m/sであった。センター屋上では、大気汚染物質濃度を計測していないため、参考として、大原測定局のNOx濃度の1時間ごとの経時変化をFig.8に示す。大気採取は午前10時頃から開始しているが、NOx濃度は、8月8日の未明から急激に上昇する様子が見られ、この時には逆転層の形成が推察された。したがって、8月7日にセンター屋上で観測されたギ酸の最大値は、実験棟やビジネスホテル屋上から排出されたボイラー排気が、

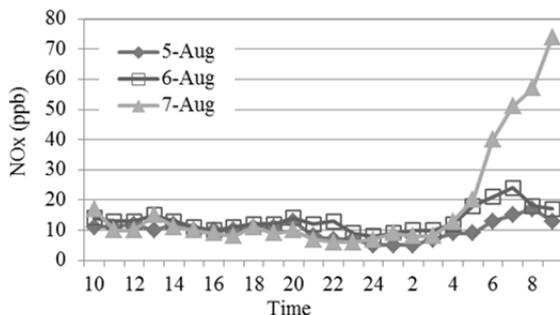


Fig. 8 Hourly Trends of Nitrogen oxide at Ohara Station in August 2016

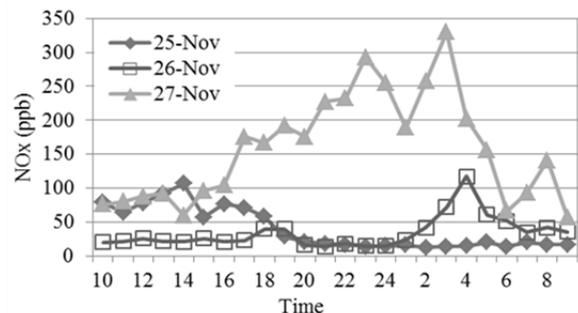


Fig. 9 Hourly Trends of Nitrogen oxide at Ohara Station in November 2016

逆転層により拡散が抑制され、南風によりセンター屋上に運ばれたことに起因する可能性が考えられた。

酢酸濃度が高かった11月27日の風向は北北東～東北東、24時間の平均風速0.4 m/sであり、風が弱く逆転層の形成されやすい気象条件であった。11月の大原測定局のNOx濃度をFig.9に示す。そこで、センターの北側で燃焼ガスを発生する設備を確認したところ、北北東約630 m地点に銭湯が2軒確認された。銭湯の煙突は規制により高さ23 mに決められており、センター屋上の高さ(22 m)とほぼ同じである。銭湯では木材を燃料として使用することが多いが、木材を燃やした場合、燃焼ガスには高濃度の酢酸含まれることが報告されている¹⁷⁾。そこで、これらのことから、センター屋上で観測された酢酸の最大値は、北北東にある銭湯の煙突から排出された排気が、逆転層により拡散が抑制され、北風によってセンター屋上に運ばれた可能性が推察された。なお、センター屋上で酢酸濃度が最も高かった7月17日については、風向は北北東～北東、24時間の平均風速は0.9 m/sであった。また、当日の大原測定局のNOx濃度は、7月18日の未明から上昇しており、11月27日の気象条件と似た状況であった。

ま と め

ギ酸及び酢酸は自然界に広く存在する有機酸であるが、自動車排ガスなどの燃焼ガスに含まれ、大気中でVOCから二次生成することが知られている。しかし、都内大気中のギ酸及び酢酸濃度についてはほとんどデータがないことから、ガス状及び粒子状に分けて有機酸を測定可能な方法を開発し、1年間の調査を行った。有機酸の捕集には、ミニチュア拡散スクラバー2本及びミゼットインピンジャー1本を直列に接続して用い、ミニチュア拡散スクラバーでガス状有機酸をインピンジャーで粒子状有機酸を捕集した。大気採取の流速は50 mL/minで、24時間採取した。大気調査は平成26年4月～平成27年3月に行い、毎月、24時間採取を3回連続で実施した。大気採取地点は、大気汚染常時監視測定局から甲州街道大原測定局(自排局)及び中野区若宮測定局(一般局)を選定した。また、参考地点として当センターを加え、計3か所において、ギ酸及び酢酸濃度を調査した。ギ酸及び酢酸濃度の経時変化をみると、春季・夏季の方が濃度が高く、秋季・冬季には濃度が低下する季節変動がみられた。大原測定局と若宮測定局を比較すると、ギ酸及び酢酸の1年間の濃度平均値(ガス状及び粒子状合計)は、大原測定局がギ酸 7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 11.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、若宮測定局がギ酸 6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、ギ酸、酢酸ともに、大原測定局の方が1.2倍高く、有意差がみられた(ギ酸 $p < 0.05$ 、酢酸 $p < 0.01$)。両測定局で測定したギ酸及び酢酸をガス状と粒子状に分けて比較すると、12月～1月にはガス状の割合が減少する傾向がみられたが、年間平均で、ガス状有機酸はガス状及び粒子状合計の57%～82%を占めていた。また、ガス状の割合は、ギ酸よりも酢酸の方が高かった。当センターでの大気採取は、高さ22

mの屋上で行ったが、ギ酸及び酢酸濃度の年間平均値(ガス状及び粒子状合計)は、ギ酸 8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸 12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、他の2か所の測定局よりも高かった。9月より、センターの地上1.5 mにおける大気採取を追加したところ、ギ酸及び酢酸濃度は、地上よりも屋上の方が有意に高く、この原因としては、ビル屋上から排出されているボイラーの排気など、高所から排出されている燃焼ガスの影響が推察された。

文 献

- 1) TOXNTE HSB, Formic Acid, Environmental Fate/Exposure Summary:
<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/.temp/~8V9EEp:1> (2016年8月1日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 2) TOXNTE HSB, Acetic Acid, Environmental Fate/Exposure Summary:
<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/.temp/~Izz6pE:1> (2016年8月1日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 3) McKenzie L. M., Hao W. M., Richards G.N., *et al.* : *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2047-2054, 1995.
- 4) 三宅隆之, 佐久川弘: 生物圏科学, **50**, p1-13, 2011.
- 5) 斎藤育江, 大貫 文, 小縣昭夫, 他: 東京健安研七 年報, **64**, 151-158, 2013.
- 6) 松本光弘: 大気汚染学会誌, **23(1)**, 64-71, 1988.
- 7) 佐久川 弘, 竹野律子, 松木佳奈子, 他: 日本化学会誌, **10**, 823-829, 1995.
- 8) 花井義道, 加藤龍夫, 南谷 裕: 横浜国大環境研紀要, **7**, 21-28, 1981.
- 9) 花井義道, 加藤龍夫, 青木祥市: 横浜国大環境研紀要, **12**, 41-46, 1985.
- 10) 田中 茂: 大気環境学会誌, **41(2)**, A14-A26, 2006
- 11) 宮城圭輔, 関根嘉香, 出口勇次, 他: 室内環境, **10(2)**, 121-128, 2007.
- 12) Gibson, L. T., Cooksey, B. G., Littlejohn, D. *et al.* : *Chromatography*, **341(1)**, 1-10, 1997.
- 13) 警視庁: 平成26年中の都内の交通渋滞統計(一般道路, 首都高速道路)
- 14) 東京都環境局: 大気汚染測定結果 2014年月報データ
http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/air_pollution/result_measurement.html (2016年8月1日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 15) 純正化学株式会社: 酢酸アンモニウム 安全データシート
<http://junsei.ehost.jp/productsearch/msds/31035jis.pdf> (2016年8月1日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性はある)

- 16) Fisher Scientific:Ammonium Formate, Material Safety Data Sheet
<http://faculty.uscupstate.edu/labmanager/MSDS%20files/325%20-%20Ammonium%20Formate.pdf> (2016年8月1日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 17) Mckenzie L. M., Hao W. M., Richards G.N., *et al.*:
Environ. Sci. Tehnol., **29**, 2047-2054, 1995

Measurement of Organic Acids in the Atmosphere in Tokyo

Ikue SAITOU^a, Aya ONUKI^a, Michirou MAKI^b, Aya Saiga^c, Atsushi MURAI^d, Toshinari SUZUKI^a,
and Mitsugu HOSAKA^a

To investigate formic and acetic acid concentrations in the atmosphere in the Tokyo Metropolitan area, measurement methods that can separately analyze gaseous and particulate organic acids were established, followed by one year of monthly formic and acetic acid measurements by ion chromatography. From April 2014 to March 2015, the ambient air at three points, an ambient air monitoring station (Wakamiya station), a roadside air pollution monitoring station (Ohara station), and a reference point of the ambient air (Tokyo Metropolitan Institute of Public Health), were sampled for three days and the concentrations of the formic and acetic acids on each day were measured. Concentrations of formic and acetic acids at every sampling point were higher in spring and summer as compared with those in fall and winter. The annual average values of the total gaseous and particulate formic and acetic acids were 1.2 times higher at the Ohara station (formic acid: 7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; acetic acid: 11.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) than at the Wakamiya station (formic acid: 6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; acetic acid: 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), and a significant difference was observed (formic acid: $p < 0.05$; acetic acid: $p < 0.01$). Comparing the gaseous and particulate phases of the formic and acetic acids, the gaseous phase of both organic acids decreased in December and January; however, the annual average of the gaseous phase was 57%–82% of the total gaseous and particulate phases. The average value of the gaseous ratio was higher in acetic acid than in formic acid. The annual average of the total gaseous and particulate phases of organic acids at the Institute, where the sampling point was 22 m above the ground, was 8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for formic acid and 12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for acetic acid, and these values were higher than the values at the other sampling points. The higher concentration at the sampling site of the Institute may result from combustion gases, such as boiler exhaust released from the rooftops of office buildings around the Institute.

Keywords: ambient air, formic acid, acetic acid, gaseous phase, particulate phase, miniature diffusion scrubber

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Bureau of Social Welfare and Public Health, Tokyo Metropolitan Government,
2-8-1, Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8001, Japan

^c Tama Tachikawa Public Health Center,
2-63, Hagoromo-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-0021, Japan

^d Tama Fuchu Public Health Center,
1-26-1, Miyanishi-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-0022, Japan

