

ノート

大気中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの状況

小山善丸, 佐来栄治, 西山 亨, 塚田 進, 白井宣一郎, 棚瀬敦史

Behavior of Formaldehyde and Acetaldehyde in Ambient Air

Yoshimaru KOYAMA, Eiji SARAI, Susumu TSUKADA,
Tooru NISHIYAMA, Senichirou SHIRAI, and Atsushi TANASE

これまでホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの環境中濃度実態調査については、大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質モニタリング調査において実施してきた。2005 年度から 2007 年度に県内の 4 地点で実施したモニタリング調査の結果について解析・検討を行った。アルデヒド類の年度ごとの平均値はホルムアルデヒドで 2.5 ~ 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, アセトアルデヒドで 2.4 ~ 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。環境中のアルデヒド類濃度は初夏から初秋にかけて上昇する傾向がみられた。4 地点のうち桑名では、秋季でも比較的高い濃度で検出された。調査を行った 3 年間における環境中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度は横ばいまたは漸増傾向がみられた。

キーワード：大気，ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド

はじめに

有害大気汚染物質のモニタリング調査は大気汚染防止法に定める地方公共団体の責務であり、本県でも 1997 年から、優先取組物質 19 種の調査を実施してきた。

これまでの調査・解析結果では、測定対象物質について主成分分析を行うとホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは一つのグループに分類されることがわかっている。¹⁾

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは合成原料として製造されるほか、燃焼過程によって生成することが知られており、大気中への放出はほとんどが移動体によるものであるといわれている。また、大気中に放出された炭化水素類から光化学反応で生成することが知られている。

今回、2005 年度から 2007 年度に県内の 4 地点で実施した有害大気汚染物質モニタリング調査結果のうち、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度について解析を行ったので結果を報告する。

方 法

1. 調査地点

調査は県内の北中部地域 4 地点の大気汚染常時測定点において実施した。

調査地点を図 1 に 地点の概要を表 1 に示す。

2. 調査期間

2005 年 4 月から 2008 年 3 月まで、月 1 回の調査を実施した。

3. 採取・分析方法

1) 採取方法

試料の採取は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、固相捕集 - 高速液体クロマトグラフ法により行った。

2) 分析方法

回収した捕集管は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、回収当日に溶出処理を行い、高速液体クロマトグラフ (HPLC) により分析を行った。分析条件を表 2 に示す。

定量下限値は S/N10 程度の標準試料を 10 回繰り返し分析した結果および分析ごとに捕集管

ブランク試料を5検体以上分析した結果から求めたもののいずれか高いものを採用した。



図1 調査地点

表1 調査地点の概要

測定地点	名称(所在地)	区分
地点①	桑名上野浄水場局 (桑名市大字上野字笠松)	一般環境測定局
地点②	松阪第五小学校局 (松阪市久保町276)	〃
地点③	伊賀緑ヶ丘中学校局 (伊賀市緑ヶ丘本町4153)	〃
地点④	国道23号鈴鹿局 (鈴鹿市白子駅前6-33)	自動車排ガス測定局

表2 HPLC 分析条件

捕集管:	プレセップC DNP (和光純薬製)
オゾンスクラバ:	プレセップC-Ozone Scrubber (和光純薬製)
液体クロマトグラフ:	HP1090 (Hewlett Packard社(現Agilent社)製)
使用カラム:	INERTSIL ODS-3 (3.0mmφ×150mm)
移動相:	アセトニトリル/水=59/41
流量:	0.3mL/min
試料注入量:	10μL
カラム温度:	36℃
検出器:	フォトダイオードアレイ検出器
(定性・定量波長は360nm)	

結果および考察

1. 調査結果

月別、地点別のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度の調査結果を表3および表4にそれぞれ示す。

測定結果はいずれも定量下限値を上回った。

地点別のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド濃度の年平均値を表5および表6にそれぞれ示す。

ホルムアルデヒド濃度の年度平均値は4地点とも、変動幅が $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満であった。アセトアルデヒドでは $1\sim 2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の変動があり、横ばいまたは漸増傾向がみられた。

2006年度の全国平均値(ホルムアルデヒド $3.1\mu\text{g}/\text{m}^3$, アセトアルデヒド $2.7\mu\text{g}/\text{m}^3$)²⁾と比較すると、県内4地点の平均値はホルムアルデヒド($3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$)はほぼ同じレベルにあり、アセトアルデヒド($4.7\mu\text{g}/\text{m}^3$)はやや高い傾向がみられた。

県内における各地点毎の2002~2004年度の測定結果(ホルムアルデヒド $1.7\sim 2.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, アセトアルデヒド $1.6\sim 4.4\mu\text{g}/\text{m}^3$)¹⁾と比較すると、ホルムアルデヒド($2.5\sim 4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$), アセトアルデヒド($2.4\sim 7.4\mu\text{g}/\text{m}^3$)とも同レベルかやや高い傾向がみられた。

なお、現在のところこれら2物質には大気汚染に係る環境基準は設定されていないが、EPA発がん性 10^{-5} リスク濃度(ホルムアルデヒド $0.8\mu\text{g}/\text{m}^3$, アセトアルデヒド $5\mu\text{g}/\text{m}^3$)と比較すると、ホルムアルデヒドについては4地点ともこれを超過している状況にあった。アセトアルデヒドについては桑名を除く3地点において下回っていた。

地点別のホルムアルデヒド濃度の月変化を図2に、アセトアルデヒド濃度の月変化を図3にそれぞれ示す。

いずれの地点でも初夏から初秋(6~9月)にかけてアルデヒド類の濃度が高くなる傾向がみられた。桑名ではさらに秋季(10~11月)にも比較的高い濃度で検出された。

2. 有害大気汚染物質および常時監視項目との比較

アルデヒド類濃度と同時に測定を行っている有害大気汚染物質の濃度との相関係数を表7に、アルデヒド類濃度と大気汚染常時監視測定局の測定結果との相関係数を表8にそれぞれ示す。なお、表中の**は有意水準1%で、*は5%で有意であることを表す。

これまでの調査結果¹⁾³⁾によると、アルデヒド類の濃度は、自動車等に起因すると考えられる

1, 3 - ブタジエン, 窒素酸化物などのそれとは異なる傾向がみられており, 今回の調査結果(表7, 表8)でもこれらの項目との相関はみられなかった。また, 前報³⁾では, アルデヒド類と光化学オキシダント濃度に強い相関関係がみられたが, 今回の調査結果では, アルデヒド類と光化学オキシダント濃度に強い相関はみられな

った(表8)。なお調査時における光化学オキシダント濃度については光化学反応による生成分を把握するため前報³⁾と同様に, 午前5時の光化学オキシダント濃度を同日の最高値から差し引いたものを用いた。光化学オキシダント濃度を測定していない鈴鹿以外の3地点における月別濃度を図4に示す。

表3 ホルムアルデヒド濃度測定結果 (µg/m³)

2005年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	1.3	2.0	4.2	4.6	7.6	6.0	6.4	3.9	1.8	2.2	2.8	2.0
松阪	1.9	2.3	3.2	3.2	5.2	5.0	1.3	1.6	0.90	1.6	1.6	2.1
伊賀	2.1	2.5	2.9	3.6	6.1	5.0	1.4	1.9	0.93	1.8	1.4	1.2
鈴鹿	2.1	3.2	4.2	4.6	6.6	5.7	4.0	2.2	2.4	3.3	5.0	2.3
2006年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	3.1	1.4	4.4	5.8	14	2.7	6.5	3.0	2.8	2.6	3.8	1.7
松阪	2.8	3.2	3.8	2.0	6.1	3.7	2.8	2.6	1.8	1.9	1.6	1.6
伊賀	2.3	2.1	5.5	2.7	5.5	2.3	2.4	2.5	1.9	2.0	1.9	1.8
鈴鹿	2.6	3.4	4.1	3.2	9.0	2.3	2.7	3.5	3.1	2.4	3.9	1.9
2007年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	3.7	3.1	6.2	3.0	10	6.1	4.7	1.5	2.4	2.5	1.5	2.3
松阪	2.1	4.0	2.9	3.8	4.3	3.1	2.7	2.0	1.2	2.4	1.2	1.1
伊賀	1.6	3.9	5.3	4.4	8.3	4.1	3.2	2.0	1.6	1.6	1.3	0.86
鈴鹿	3.4	1.8	4.8	3.0	4.7	5.1	4.0	1.5	3.5	3.7	1.8	3.6

表4 アセトアルデヒド濃度測定結果 (µg/m³)

2005年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	1.5	2.5	4.3	4.6	10	7.8	9.6	3.1	3.2	2.0	3.3	6.2
松阪	2.6	2.5	5.1	5.4	4.2	7.0	2.5	2.9	1.3	2.8	2.6	3.6
伊賀	2.5	2.2	2.5	3.6	3.7	4.0	1.5	2.1	2.0	2.1	1.4	1.8
鈴鹿	1.7	5.6	4.4	3.9	7.7	6.7	4.8	4.1	3.0	2.6	5.6	4.8
2006年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	4.6	1.2	7.2	6.0	14	2.5	15	7.0	6.7	8.1	7.5	5.7
松阪	4.5	5.3	5.4	2.8	9.4	5.3	2.7	4.9	4.1	3.5	3.6	5.0
伊賀	2.6	2.6	8.8	1.9	7.4	2.3	2.0	3.7	2.4	2.9	1.7	4.4
鈴鹿	4.0	1.8	5.9	1.2	9.5	1.7	3.2	3.8	2.6	2.9	4.8	2.4
2007年度	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
桑名	7.6	6.3	8.6	3.0	22	6.6	11	5.2	3.8	3.0	5.5	6.6
松阪	4.7	5.5	4.0	3.4	6.1	3.5	3.3	2.8	1.6	2.3	1.3	2.8
伊賀	1.3	4.1	7.9	4.2	7.5	3.4	6.0	2.7	1.6	2.6	1.0	2.1
鈴鹿	3.4	3.1	6.7	1.8	5.0	6.2	4.4	2.0	3.7	3.1	2.7	4.1

表5 ホルムアルデヒド濃度平均値 (µg/m³)

	2005年度	2006年度	2007年度
桑名	3.7	4.3	3.9
松阪	2.5	2.8	2.6
伊賀	2.6	2.7	3.1
鈴鹿	3.8	3.5	3.6
平均値	3.2	3.3	3.3

表6 アセトアルデヒド濃度平均値 (µg/m³)

	2005年度	2006年度	2007年度
桑名	4.8	7.1	7.4
松阪	3.5	4.7	3.5
伊賀	2.4	3.6	3.7
鈴鹿	4.6	3.6	4.0
平均	3.8	4.7	4.7

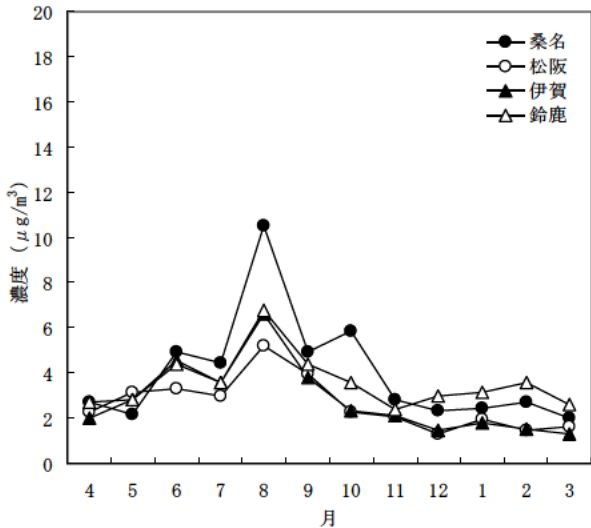


図2 ホルムアルデヒドの月別濃度（平均値）

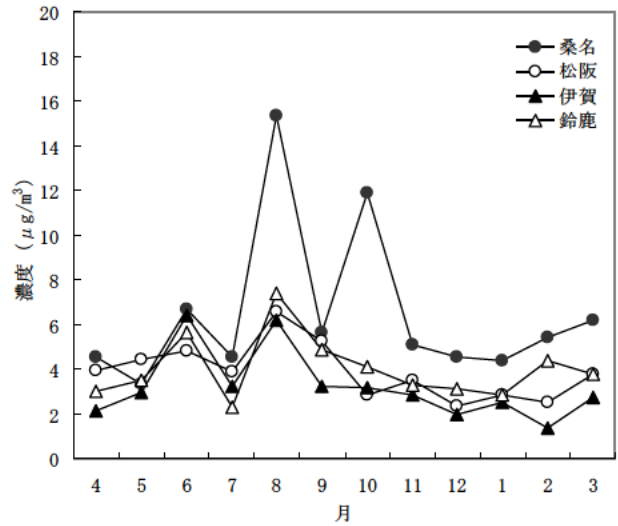


図3 アセトアルデヒドの月別濃度（平均値）

表7 アルデヒド類濃度と有害大気汚染物質濃度の相関係数（n=144）

	アセトアルデヒド	1,3-ブタジエン	ベンゼン	ベンゾ[a]ピレン
ホルムアルデヒド	0.780 **	0.093	-0.017	-0.004
アセトアルデヒド	—	-0.069	-0.146	-0.032

** $p < 0.01$

表8 アルデヒド類濃度と常時監視項目の相関係数

	二酸化硫黄	SPM	窒素酸化物	光化学オキシダント	日射量
ホルムアルデヒド	0.442 **	0.272 **	0.025	0.279 *	0.599 **
アセトアルデヒド	0.209 *	0.054	-0.063	0.061	0.578 **

※大気汚染常時測定局により測定項目は異なるため、それぞれ次のデータを用いた。

二酸化硫黄、光化学オキシダント：桑名、松阪および伊賀（n=108）

SPM、窒素酸化物：4地点（n=144）

日射量：桑名（n=23）

*, $p < 0.05$; **, $p < 0.01$

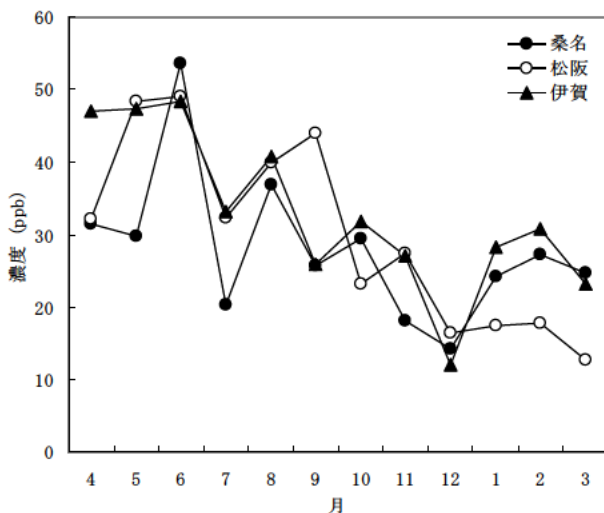


図4 光化学オキシダント濃度（平均値）

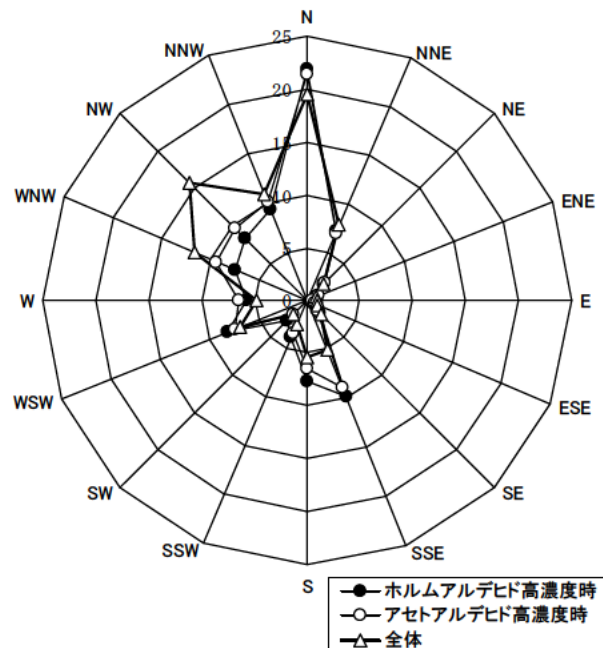


図5 風向頻度の比較（桑名）

3ヶ所の測定地点における光化学オキシダント濃度は、春から初夏(4~6月)にかけて高くなる傾向がみられた。

一方、桑名測定局において測定している日射量と同地点におけるアルデヒド類濃度は強い相関を示す結果であった。

一般にアルデヒド類の濃度は、自動車に代表される一次的な排出源だけでなく、光化学反応による二次生成の影響が加わっているとされているが、今回の結果では光化学オキシダント濃度の変動に地域での光化学反応以外の要因が寄与していることがうかがわれる。

すなわち、近年、春から初夏にかけての光化学オキシダント濃度上昇は、大陸からの長距離輸送や成層圏オゾンの影響があると考えられている。⁴⁾⁵⁾

県内の測定地点においてもこれらの影響が加わることにより、アルデヒド類濃度との相関が低くなっている可能性がある。

また、4地点のうち、アルデヒド類濃度の平均値が最も高かった桑名において、アルデヒド類濃度が3年間の観測値の75%値以上であった調査時の風配図と調査期間全体の風配図を比較した。風配図を図5に示す。桑名において、アルデヒド類濃度が比較的高く観測された調査期間ではNWからWNWの風向頻度が低く、SからSSEの風向頻度が高い傾向があった。加えて、当該測定点はその東側1kmに交通量の多い国道1号線が南北に走っており、さらに2km東には国道23号線が位置しており、これらの影響もうかがわれる。

また、アルデヒド類濃度と二酸化硫黄濃度との間に正の相関(ホルムアルデヒド:0.581, n=36, $p<0.01$, アセトアルデヒド:0.396, n=36, $p<0.05$)がみられ、測定地点の南南東方向にある工場群の影響も加わっている可能性がある。

まとめ

県内4地点で3年にわたりモニタリング調査を行った結果、アルデヒド類の年度平均濃度は横ばいまたは漸増傾向がみられた。

環境中のアルデヒド類濃度は初夏から初秋にかけて上昇する傾向がみられた。4地点のうち桑名では、秋季でも比較的高い濃度で検出され、4地点のうち平均濃度が最も高かった。

前報³⁾と比較して、アルデヒド類濃度と光化学オキシダント濃度との相関は低かった。

アルデヒド類の濃度は、自動車に代表される一次的な排出源だけでなく、二次生成による影響が加わっているが、光化学オキシダント濃度が地域的な光化学反応による二次生成物の発生量を反映していない可能性が推測された。

桑名における高濃度時には、NWからWNWの風向頻度が低く、SからSSEの風向頻度が高い傾向があり、交通量が多い国道1号線、国道23号線や工場群などの影響を受けている可能性が示唆された。

文 献

- 1) 塚田 進, 山川雅弘, 佐来栄治, 西山 亨, 早川修二, 白井宣一郎: 三重県保健環境研究所年報, 6, 55-64(2004)。
- 2) 環境省: 平成18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(2008.11)。
- 3) 中村研二, 山川雅弘, 佐来栄治, 市岡高男, 早川修二: 三重県保健環境研究所年報, 3, 100-104(2001)。
- 4) 若松伸司編: 「西日本および日本海側を中心とした地域における光化学オキシダント濃度等の経年変動に関する研究」, 国立環境研究所報告, 第184号, R-184-2004(2004)。
- 5) 大原利真編: 「日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究」, 国立環境研究所報告, 第193号, R-193-2006(2006)。