

ノート

# 大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの状況

中村研二, 山川雅弘, 佐来栄治, 市岡高男, 早川修二

## Behavior of Formaldehyde and Acetaldehyde in Ambient Air

Kenji NAKAMURA, Masahiro YAMAKAWA, Eiji SARAI, Takao ICHIOKA,  
and Syuji HAYAKAWA

有害大気汚染物質モニタリングの一環として三重県北中部地域の6地点で毎月1回実施しているホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの調査結果について、季節変動及び他の汚染物質との相関を解析した。その結果、アルデヒド類の濃度は初夏から初秋にかけて高く、冬季に低い傾向が見られた。一方、アルデヒド類と同様自動車排ガス中に含まれている1,3-ブタジエン、ベンゼン、ベンゾ[a]ピレンについては、窒素酸化物と同様、秋～冬季に濃度が高くなる傾向があり、大気中における挙動に差が見られた。

また、アルデヒド類が大気中の光化学反応によっても生成されることから、光化学オキシダントの季節変動と比較したところ、アルデヒド類との相関が見られ、大気中のアルデヒド類の挙動には、光化学反応による生成の影響が窺われた。

キーワード：大気、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、光化学オキシダント

### はじめに

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、樹脂や薬品原料などに広く使用されている化学物質であり、それらの製品の製造、使用に伴って大気中に排出される他、自動車排ガスなど、各種燃焼過程からも排出されている。

人体への影響としては、ホルムアルデヒドが「シックハウス症候群」の原因物質の一つとして注目されている他、発がん性が疑われるなど、人の健康を損なうおそれがあることから、1996年の大気汚染防止法の一部改正に基づく「有害大気汚染物質」に該当する可能性のある物質(全234物質)としてリストアップされた。さらに、これらの物質のうち、有害性の程度や大気環境の状況からみて健康リスクがある程度高いと考えられる物質が「優先取組物質」(全22物質)として選定されているが、上記2物質はこれにも該当しており、実態の把握と排出の抑制が求められている。

三重県においては、これら優先取組物質のうち、分析法の確立された20物質について環境調査を実施しており、うち民間委託調査によっているダイオキシン類を除く19物質(ホルムアルデヒド及び

アセトアルデヒドを含む)について、当科学技術振興センター保健環境部において測定を実施している。

今回、これまでに実施してきたホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定結果について、季節変化及び他の汚染物質との相関について解析を行ったので、その概要を報告する。

### 調査概要及び測定方法

#### 1. 調査概要

##### 1.1 調査地点

調査地点は、三重県北中部地域の大気汚染常時監視測定局のうち、表1に示す6地点である。

表1 調査地点

地点名(所在地)	区分
桑名上野浄水場(桑名市大字上野)	一般環境
四日市北高校(四日市市大字茂福)	"
亀山みなみ保育園(亀山市天神)	"
津西が丘小学校(津市長岡町)	"
名張小学校(名張市丸の内)	"
国道23号三雲(三雲町大字曾原)	道路沿道

## 1. 2 調査期間

解析には、平成10年4月～13年3月の3年度の測定結果を用いた。

## 2. 測定方法

測定方法は、環境庁（現環境省）の有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>1)</sup>に準拠した固相捕集 - 高速液体クロマトグラフ法による。

### 2. 1 器具及び装置

捕集管：Sep-PakDNPHsilica（Waters社製）

オゾンスクラバ：Sep-PakOzoneScrubber（同上）

液体クロマトグラフ：HP1090（Hewlett Packard社（現Agilent社）製）

### 2. 2 試料採取及び試験液の調製

オゾンスクラバ、捕集管、ポンプ、ガスメータを接続し、0.1L/min程度の流量で概ね24時間採取した。なお、捕集管は2本を直列に接続して用いた。

回収した捕集管にアセトニトリルを通してアルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶出させ、HPLC試験液とした。

### 2. 3 分析条件

使用カラム：KaseisorbLCODS4.6mm × 250mm

移動相：アセトニトリル/水 = 60 / 40

流量：0.8mL/min

試料注入量：20 μL

カラム温度：36

検出器：ダイオードアレイ検出器

（定性・定量波長は360nm）

## 結果及び考察

有害大気汚染物質の測定は各月1回実施している。また、6地点同日測定が困難なことから、桑名・四日市の2地点、亀山・名張の2地点、津・三雲の2地点の3ブロックに区分し、同ブロックの2地点についてのみ同日測定を実施している。個々の測定値は測定当日の気象条件に左右されることから、単純に月毎の地点間比較を行うことは困難なことが予想される。典型的な一例として、表2に平成12年度のホルムアルデヒドについて各月の測定値の地点間相関係数を示したが、同日測定の2地点間では相関係数が0.96程度と明らかに強い相関が見られるのに対し、測定日の違う他の地点との間の相関係数は0.42～0.68と低くなっている。このため、測定結果の解析にあたっては、地点間の比較は年平均値についてのみ行い、季節変動については、各月の6地点の平均値

表2 ホルムアルデヒドの地点間相関係数 (n=12)

	桑名	四日市	亀山	名張	津	三雲
桑名	-					
四日市	0.959	-				
亀山	0.420	0.540	-			
名張	0.418	0.557	0.967	-		
津	0.506	0.629	0.634	0.582	-	
三雲	0.580	0.684	0.646	0.568	0.961	-

（平成12年度）

を求め、さらにそれを3年度分平均することにより大まかな特性を把握することとした。

## 1. アルデヒド類の概況

アルデヒド類の地点別の年平均値を表3～4に、各月の測定値を表5～6に、また、6地点平均のアセトアルデヒド/ホルムアルデヒド濃度比を表7に示す。

表3 ホルムアルデヒド年平均値の経年変化

	平成10年度	平成11年度	平成12年度	3年度平均
桑名	3.3	2.6	2.2	2.7
四日市	3.3	3.1	2.5	3.0
亀山	2.1	2.7	1.9	2.2
名張	2.2	2.3	2.0	2.2
津	2.7	2.3	2.4	2.5
三雲	3.1	2.9	2.8	2.9
平均	2.8	2.6	2.3	2.6

（単位：μg/m<sup>3</sup>）

表4 アセトアルデヒド年平均値の経年変化

	平成10年度	平成11年度	平成12年度	3年度平均
桑名	2.4	2.0	1.9	2.1
四日市	2.7	1.9	2.0	2.2
亀山	1.3	1.9	1.5	1.6
名張	1.5	1.8	1.7	1.7
津	1.9	1.8	2.1	1.9
三雲	2.2	2.1	1.9	2.1
平均	2.0	1.9	1.8	1.9

（単位：μg/m<sup>3</sup>）

ホルムアルデヒドの年平均値は1.9～3.3 μg/m<sup>3</sup>の範囲に、また、アセトアルデヒドの年平均値は1.3～2.7 μg/m<sup>3</sup>の範囲にあり、平成12年度の全国の調査結果<sup>2)</sup>の平均値（それぞれ3.5 μg/m<sup>3</sup>、2.7 μg/m<sup>3</sup>）と同程度かやや低い値となっている。

地点別にみると、北勢地域の桑名・四日市と、沿道の三雲がやや高く、亀山・名張がやや低い傾向が窺われる。また、経年的にみると、全体的にはわずかに低下する傾向にあるようにも見えるが、個々の地点については増減もあり、本県における大気中アルデヒド類の動向を評価するためには、引き続きデータの集積が必要である。

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<sup>-5</sup>リスク濃度（ホルムアルデヒド0.8 μg/m<sup>3</sup>、アセトアルデヒド5 μg/m<sup>3</sup>）と比較すると、ホルムアルデヒドについては各地点ともこれを超過している状況にある。

また、シックハウス（室内空気汚染）対策の観点からは、ホルムアルデヒドの室内濃度指針値（100 μg/m<sup>3</sup>）が定められているが、この指針値は、鼻咽頭粘膜への刺激の観点からの30分平均値として設定されたものである<sup>3)</sup>。このため、日平均値や年平均値とは単純には比較・評価できないが、通常の大気濃度では、短期曝露による健康影響の可能性は小さいと考えられる。

表5 ホルムアルデヒド測定結果(単位:μg/m<sup>3</sup>, \*:「はずれ値」のため、平均値の算出から除外。)

H10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	2.3	1.9	7.7	2.7	5.8	4.0	3.9	3.7	2.2	2.0	1.5	1.7
四日市	1.6	2.8	7.9	3.1	0.75	3.3	4.1	7.9	2.7	2.1	1.6	1.8
龜山	1.8	1.4	1.8	2.7	2.9	2.4	1.8	1.9	2.2	1.1	2.9	1.7
名張	2.8	1.9	2.5	3.2	4.2	2.8	1.6	2.2	1.5	1.5	1.2	0.95
津	2.5	2.3	1.9	5.2	5.5	2.9	3.5	3.4	1.1	0.92	1.5	1.7
三雲	2.7	2.3	2.7	5.2	5.9	3.7	3.4	3.8	1.5	1.7	2.0	1.7
平均	2.3	2.1	4.1	3.7	4.2	3.2	3.1	3.8	1.9	1.6	1.7	1.6

H11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	2.8	7.5	1.4	3.2	0.64	欠測	5.5	1.9	0.28	2.8	1.4	1.5
四日市	2.8	6.2	2.1	3.8	3.2	6.1	6.0	1.4	0.30	2.0	1.2	1.7
龜山	1.3	5.9	4.6	0.58	3.6	欠測	5.4	0.86	3.4	0.96	1.9	0.96
名張	1.7	3.7	3.3	3.2	3.2	欠測	3.5	0.66	1.8	1.4	1.6	1.1
津	1.8	1.8	4.5	3.7	3.4	3.5	3.2	1.8	0.41	1.1	1.1	1.1
三雲	3.0	2.2	2.0	3.9	4.0	6.3	3.7	2.6	1.3	2.1	2.0	1.9
平均	2.2	4.6	3.0	3.1	3.0	5.3	4.6	1.5	1.2	1.7	1.4	1.4

H12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	2.0	1.8	2.2	5.3	1.7	4.4	2.0	4.2	0.82	0.78	0.41	0.58
四日市	1.7	2.9	3.2	5.8	2.8	4.5	2.4	4.4	0.75	0.73	0.41	0.33
龜山	3.1	2.5	1.9	3.3	4.6	2.9	1.8	0.49	0.25	0.68	0.39	0.67
名張	2.6	3.3	1.9	3.1	4.7	3.6	1.6	0.70	0.58	0.92	0.66	0.64
津	1.7	1.7	6.7	5.8	4.0	3.5	2.0	0.58	0.24	0.45	1.3	0.85
三雲	3.0	2.4	6.2	6.7	3.3	3.6	2.8	1.0	0.40	0.81	*	0.86
平均	2.4	2.4	3.7	5.0	3.5	3.8	2.1	1.9	0.51	0.73	0.63	0.66

表6 アセトアルデヒド測定結果(単位:μg/m<sup>3</sup>, \*:「はずれ値」のため、平均値の算出から除外。)

H10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	1.1	2.8	4.7	3.5	2.8	2.6	3.0	2.4	1.8	1.8	1.1	1.4
四日市	0.70	3.0	5.1	6.7	0.19	1.7	2.9	4.9	2.8	2.2	1.1	1.0
龜山	1.2	1.0	0.91	1.8	1.4	1.3	0.95	1.3	1.8	1.1	2.0	1.4
名張	2.2	1.6	1.5	2.0	2.0	1.7	1.0	1.4	1.6	1.2	0.93	0.89
津	1.2	2.4	0.92	3.1	3.3	1.8	2.5	2.4	1.9	1.0	1.1	0.88
三雲	2.6	2.2	0.83	2.9	3.5	2.2	4.3	2.6	1.6	1.3	1.0	1.0
平均	1.5	2.2	2.3	3.3	2.2	1.9	2.4	2.5	1.9	1.4	1.2	1.1

H11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	2.2	2.3	1.5	1.4	1.5	4.5	3.6	1.0	1.1	2.5	1.0	1.4
四日市	2.1	3.0	1.2	1.7	1.4	3.4	3.9	1.0	0.87	1.2	1.2	1.4
龜山	1.1	3.4	3.3	0.29	1.1	1.4	3.4	2.5	2.6	1.7	1.5	0.91
名張	1.1	3.3	2.5	0.74	1.4	1.7	2.5	2.7	1.5	1.5	1.8	1.0
津	0.85	0.97	1.5	1.8	2.8	3.1	2.7	2.4	1.9	1.3	1.0	1.1
三雲	1.1	0.69	1.0	1.3	3.2	5.7	2.4	2.1	2.3	1.9	1.7	1.5
平均	1.4	2.3	1.8	1.2	1.9	3.3	3.1	2.0	1.7	1.7	1.3	1.2

H12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	1.9	2.4	3.2	1.5	3.5	1.7	3.7	0.84	0.83	0.58	0.62
四日市	1.4	2.4	2.9	3.6	2.2	3.2	1.9	3.9	0.72	0.77	0.71	0.65
龜山	2.3	1.6	1.8	2.3	3.0	1.7	1.3	0.73	0.17	0.90	0.89	0.76
名張	1.8	2.7	1.7	2.5	3.3	2.8	1.2	1.0	0.51	1.1	0.82	0.80
津	1.3	1.0	6.0	3.9	3.3	3.0	1.6	0.69	0.21	0.55	2.2	1.1
三雲	2.0	1.6	4.9	3.9	2.1	2.6	1.4	0.86	0.37	0.61	*	1.0
平均	1.8	1.9	3.5	3.2	2.8	2.7	1.5	1.4	0.40	0.79	1.2	0.86

表7 ホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比(6地点平均)

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	年平均
H10年度	1.52	0.97	1.76	1.11	1.90	1.69	1.25	1.53	0.97	1.08	1.40	1.45	1.38
H11年度	1.59	2.00	1.63	2.54	1.58	1.61	1.48	0.79	0.73	1.03	1.11	1.13	1.44
H12年度	1.37	1.30	1.12	1.55	1.37	1.34	1.38	1.05	1.08	0.92	0.61	0.80	1.24
3年平均	1.48	1.44	1.44	1.51	1.61	1.53	1.38	1.16	0.88	1.03	1.06	1.16	1.36

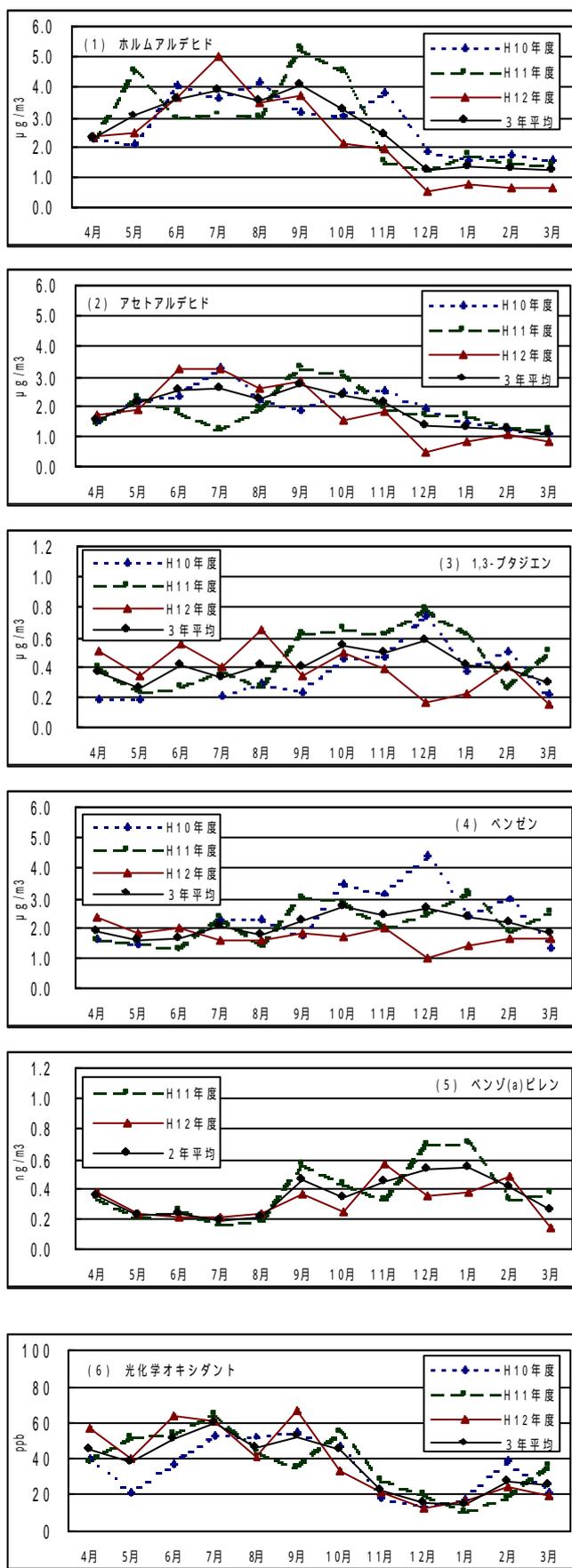


図1 各物質の月変化（各地点の平均値）

次に、季節変動についてみると、表5～6に示した測定結果、及び図1の(1)～(2)に示した6地点平均値の月推移グラフでもわかるとおり、年度、地点によるばらつきはあるものの、これらを平均化すると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも初夏から初秋にかけて高く、冬季に低い傾向が見られる。

また、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度比についてみると、表7に示したように年平均値では1.2～1.4と、全国の調査結果<sup>2)</sup>の平均値から求めた値（濃度比1.3）と同程度であったが、月別に見ると4～10月にはホルムアルデヒドの濃度が高く（濃度比1.4～1.6）、11～3月には同程度（濃度比0.9～1.2）となる季節変動の傾向が見られた。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度比に影響を及ぼす発生源要因としては、ガソリン車においてアセトアルデヒドの排出がホルムアルデヒドの排出を上回る<sup>4)</sup>こと、エタノール添加燃料の使用においてアセトアルデヒドの濃度が増加する<sup>5)</sup>こと等が考えられるが、いずれも観測された季節変動の要因とはなりにくいので、後述の光化学反応による生成量の違いが反映している可能性も考えられる。

## 2. 他の物質との相関

岩崎ら<sup>6)</sup>は、種々の汚染物質の排出量と環境濃度の関係を解析し、アルデヒド類の環境濃度から求めた推定排出量と、泉川ら<sup>4)</sup>が排ガス測定から推定した自動車（主にディーゼル車）からのアルデヒド類排出量とが同程度であることを示した。また、星ら<sup>7)</sup>はボイラーからのホルムアルデヒド排出濃度を測定し、自動車からの排出量に比べ極めて少ないとしている。さらに、「平成12年度PRTTRパイロット事業報告書」<sup>8)</sup>によれば、大気中へのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの排出量のおよそ90%が非点源からの排出であり、しかもその大半は自動車からの排出であると推計している。これらはいずれも、環境大気中のアルデヒド類の発生源としては、自動車排ガスが主要なものであることを示している。

そこで、有害大気汚染物質モニタリング対象物質の中で、アルデヒド類と同様、自動車排ガス中に含まれている1,3-ブタジエン、ベンゼン、及びベンゾ[ a ]ピレンについて、6地点平均値の月推移グラフを図1の(3)～(5)に示した。しかしながら、これら3物質については、アルデヒド類とは異なり、秋冬季に高く夏季に低いという、窒素酸化物と類似した傾向が見られる。

表8には、これら5物質について、各月の6地点平均値を3年間（ベンゾ[ a ]ピレンについては2年間）平均した値についての相関係数を示した。月推移グラフからも推定されるように、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの相関は強く、これら2物質は似通った挙動を示していると言える。一方、他の3物質間にも正の相関が認められ、アルデヒド類とは違った挙動を示すグループを形成している。

このように、同じく自動車排ガスを主要な発生源としているながら、アルデヒド類が異なった季節変動を示す原

表 8 月平均値の相関係数 (n=12)

	アセトAld.	ホルムAld.	ブタジエン	ベンゼン	B(a)P
アセトアルデヒド	-				
ホルムアルデヒド	0.970	-			
1,3-ブタジエン	0.038	-0.125	-		
ベンゼン	-0.112	-0.276	0.797	-	
ベンゾ(a)ピレン	-0.397	-0.520	0.590	0.723	-
光化学オキシダント	0.797	0.894	-0.294	-0.400	-0.656

因としては、大気中における光化学反応による生成の影響が考えられる。すなわち、窒素酸化物と炭化水素の光化学反応により、 $O_3$ 、PAN、アルデヒド類などが生成することはよく知られている。

そこで、光化学反応によって生成されるオキシダントの月変化の様子を図 1 の(6)に、また、各物質との相関係数を表 3 の最下段に示した。なお、オキシダント濃度については、光化学反応による生成成分の指標とするため、各測定局における早朝（午前 5 時）の値から、当日の最高濃度までの増分を、有害大気汚染物質の測定を行った 2 日間平均して用いた。また、自動車排出ガス測定局である三雲測定局では、光化学オキシダントを測定していないため、他の 5 局の平均値とした。

これらの図表に見られるとおり、光化学オキシダント濃度は、夏季に高く冬季に低いというアルデヒド類と似通った季節変動を示し、相関係数は、アセトアルデヒドとがおよそ 0.8、ホルムアルデヒドとがおよそ 0.9 と高い値となっており、大気中のアルデヒド類濃度には、発生源からの一次的な排出によるものだけでなく、光化学反応による二次的な生成によるものも寄与していることを裏付けている。

なお、竹内ら<sup>9)</sup>は、夏季と冬季におけるアルデヒド類及び光化学オキシダントの調査結果から、同一のアセトアルデヒド濃度ではホルムアルデヒド濃度は冬季より夏季に高い傾向にあり、また、ホルムアルデヒドの方が光化学オキシダントとの相関が高いことから、光化学反応による寄与はホルムアルデヒドの方が大きいと推定しているが、本県の測定結果でも同様の傾向が窺われた。

これらのことから、大気中のアルデヒド類、特にホルムアルデヒドの濃度を低減するためには、自動車排ガスなどからの一次的なアルデヒド類の排出を抑制するとともに、光化学反応による二次的な生成を抑制するため、原因物質である炭化水素類の排出を抑制する必要があることが示唆される。

## ま と め

平成 10 年 4 月から平成 13 年 3 月にかけての、大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの季節変化を

解析したところ、以下の知見が得られた。

1. ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド共に、初夏から初秋にかけて濃度が高く、冬季に低い傾向がみられた。また、ホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比は、春～秋にはホルムアルデヒドがアセトアルデヒドに比べて高く、冬季には同程度になる傾向が見られた。
2. アルデヒド類と同様に自動車排ガスを主要な発生源の一つとする 1,3-ブタジエン、ベンゼン、ベンゾ[a]ピレンについては、アルデヒド類とは逆に秋冬季に濃度が高くなる傾向があり、大気中における挙動に差が見られた。
3. アルデヒド類の季節変動は、光化学オキシダントのそれと似通った挙動を示しており、アルデヒド類の大気環境濃度には、発生源からの一次的排出の他、大気中における光化学反応による二次的な生成が寄与していることが窺われた。

## 文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(1997)。
- 2) 環境省環境管理局：平成 12 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(2001)。
- 3) 厚生省生活衛生局：室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について(2000)。
- 4) 泉川碩雄，横田久司，舟島正直，他：自動車からの有害大気汚染物質の排出量，東京都環境科学研究所年報，159-168(1999)。
- 5) 坂東博，又エン・ティ・ホア・ハ，曾和哲也，他：アルコール代替燃料の使用により引き起こされる大気汚染，ブラジルにおける調査：第 1 報 - 概要と大気中アルデヒドの測定結果，第 39 回大気環境学会講演要旨集，481(1998)。
- 6) 岩崎好陽，早福正孝，老川進：一般環境濃度を用いた有害化学物質の都内総排出量の算出，大気環境学会誌，36，166-173(2001)。
- 7) 星純也，中村健，泉川碩雄：燃焼施設からの有害大気汚染物質の排出，東京都環境科学研究所年報，36-39(1999)。
- 8) 経済産業省製造産業局化学物質管理課，環境省環境保健部環境安全課：平成 12 年度 P R T R パイロット事業報告書，59(2001)。
- 9) 竹内和俊，吉成晴彦：道路沿道地域におけるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドについて，千葉県環境研究所研究報告，30，15-21(1998)。