

<報文>

埼玉県内の大気中ホルムアルデヒド濃度の継続観測結果*

細野繁雄**・松本利恵**・佐坂公規**

キーワード ①ホルムアルデヒド ②年間及び経年変化 ③オゾン生成能 ④イソプレン ⑤前駆物質

要 旨

埼玉県では、光化学反応の状況把握と詳細解析を目的に、「炭化水素類組成調査」を行っている。そこで、同一条件の調査が行われた2009～2013年度のデータを基に、光化学オキシダントへの影響が大きいとされるホルムアルデヒド濃度の年間及び経年変化の特徴を、ホルムアルデヒドと同様に二次生成の寄与が大きいとされるアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの二次生成における前駆物質とされるイソプレンと併せて解析した。対象とした期間のホルムアルデヒドは、夏季日中の濃度に増加の傾向が見られた。ホルムアルデヒドとイソプレンの濃度には有意な正の相関が見られたが、イソプレンから二次生成するホルムアルデヒドと二次生成しないアセトアルデヒドの濃度比は、全地点で類似しており、イソプレンの影響は限定的であると推定された。

1. はじめに

ホルムアルデヒドは、合成樹脂の合成原料、界面活性剤、農薬、防腐剤などに広く使用されている化学物質である¹⁾。しかし毒性が強く、国際ガン研究機関(IARC)による発ガン性評価において、2004年にグループ2A(おそらく発ガン性がある)からグループ1(発ガン性がある)に変更されている²⁾。

大気中のホルムアルデヒドは、単一成分としての濃度が高く、オゾン生成能の指標であるMIRも大きいことから、光化学反応に関与する重要な物質となっている³⁾。その主要な発生源は、事業所及び移動体から直接排出される一次排出と大気中の反応による二次生成があり、一次排出量の95%が移動体に起因するとされている⁴⁾。一方で、二次生成について、AIST-ADMERを用いた試算では、PRTRによる一次排出量より約一桁大きい生成量が示唆されている⁴⁾。また、COを一次排出の説明変数、O₃を二次生成の説明変数とした重回帰分析により、CO及びO₃の係数の比から推定した一次排出に対する二次生成の比率からも、夏季の都市部では0.6程度であるものの、郊外部では11程度と報告されており、排出抑制対策だけでなく、二次生成対策の必要性が指摘されている⁵⁾。同様に、アセトアルデヒドにおいても、AIST-ADMERを用いた試算では、二次生成による寄与が約80%を占めると報告されている⁶⁾。

埼玉県は、光化学スモッグ注意報の発令日数が、毎年、

全国1位を争うほど、夏季のオキシダント濃度が高くなりやすい地域にある⁷⁾。そこで、光化学オキシダントの原因物質の一つである炭化水素について、物質ごとに光反応性が異なることを考慮し、大気中に存在する約100物質を対象に、年度により調査地点、調査日、試料採取時間に変更を加えながら、2005年度より継続して大気中炭化水素類の組成調査を実施している⁸⁾。この内、2008～2012年度は昼夜別に毎月1回、途中、調査地点1局を追加して4局となったものの3局は共通して、継続調査している。そこで、5年間にわたり同一条件で調査された3局のデータを基に、光化学オキシダントへの影響が大きいとされるホルムアルデヒド濃度の年間及び経年変化の特徴を、ホルムアルデヒドと同様に二次生成の寄与が大きいとされるアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの二次生成における前駆物質とされるイソプレンとあわせて解析した。

2. 調査方法

大気常時監視局が設置された3カ所(Fig. 1)、埼玉県南東部の戸田局、中央部の鴻巣局及び北西部の寄居局における測定結果を使用した。戸田局(以下、「戸田」という。)のある戸田市は、荒川を挟んで東京に隣接しており、印刷関連、食品、物流加工業などの工場と、東京のベッドタウンとして増加する住宅が混在している。鴻巣局(以下、「鴻巣」という。)のある鴻巣市は、花卉、

*Continuous Monitoring Result of the Atmospheric Formaldehyde in Saitama

**Shigeo HOSONO, Rie MATSUMOTO, Koki SASAKA (埼玉県環境科学国際センター) Center for Environmental Science in Saitama

果樹などの栽培も多いが、首都50 km圏内に位置することから東京のベッドタウンとなっている。寄居局（以下、「寄居」という。）のある寄居町は、荒川が中央を東流しており、山地、丘陵、台地、低地の多様な地形から成り自然が豊かな地域にある。



Fig. 1 Location of the sampling sites

調査は、2009～2013年度までの5カ年間、毎月1回、昼（6:00-18:00）、夜（18:00-6:00）に区分して実施した。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁹⁾に準拠し、固相捕集-高速液体クロマトグラフ(HPLC)法により測定した。市販のDNPH含浸カートリッジ(Sep-Pak XPoSure Aldehyde Sampler)の前段にオゾンスクラバー(Waters ヨウ化カリウム 1.4 g 入り)を接続し、約0.1 L/minの流量で12時間吸引して捕集した。また、採取の間は、水分の凝縮を防止するため、加温装置(GASTEC GTH-1)により外気温より10-15℃高くなるよう加温した。捕集後には、DNPH含浸カートリッジを強カチオン交換樹脂カートリッジ(TOSO TOYOPAC® IC-SP M)と接続し、約8mLのアセトニトリルで溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮して3 mLに定容し、溶出液の一部(20 µL)をHPLC(Waters 2690)に注入して、パルス式電気化学検出器

(PAD)でホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドのDNPH誘導体を測定した。

イソプレンの測定も同マニュアル⁹⁾に準拠し、容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法により測定した。6 Lのステンレス容器(GL Science S-Can)にパッシブキャニスターサンプラー(GL Science PCS363)を装着し、採取流量3.3 mL/minで12時間減圧採取した。採取後は、VOCフリー規格の清浄空気でキャニスターの内圧を約160 kPaに加圧し、キャニスターGC/MSシステム(GL Science AERO Tower System ACS-2100/Shimadzu QP-2010 Plus)によりイソプレンを測定した。

3. 結果と考察

3.1 昼夜別の濃度

戸田、鴻巣及び寄居の昼夜別のホルムアルデヒド濃度を、アセトアルデヒドと共に年平均値にしてTable 1に示す。

ホルムアルデヒドの昼夜別の年平均値は、鴻巣の日中、2013年度に4.6 µg/m³と過年度に比べて明らかな増加が見られる以外、年度による多少の増減があるものの、全地点でおおむね横ばいの状況にある。日中の濃度は全地点で夜間よりも高いが、昼/夜比は戸田(1.4)、鴻巣(1.2)に比べ寄居(1.9)で大きく、光化学反応による二次生成の寄与がうかがわれた。

同時に示したアセトアルデヒドは、ホルムアルデヒドの65%（寄居の夜間のみ80%）ほどの濃度にあるが、経年変化はホルムアルデヒドと同様、横ばいの状況にある。また、昼/夜比は、戸田、鴻巣ではホルムアルデヒドと同じであり、寄居ではホルムアルデヒドよりも小さく、調査地点による違いはほとんど見られない（昼/夜比は、それぞれ1.4、1.2及び1.5）。

3.2 季節別の濃度

ホルムアルデヒドの5年間にわたる日中の濃度を、月別に、アセトアルデヒド及びイソプレンとともにFig. 2に示す。ホルムアルデヒド濃度は、毎年、夏季に上昇し冬

Table 1 Annual average concentration according to the day and night

Monitoring site	Aldehyde (µg/m ³)	Annual average concentration (day / night)				
		FY2009	FY2010	FY2011	FY2012	FY2013
Toda	Formaldehyde	3.3 / 2.6	3.5 / 2.5	3.2 / 2.3	3.2 / 2.3	3.2 / 1.9
	Acetaldehyde	2.9 / 2.1	2.2 / 1.4	1.9 / 1.3	2.0 / 1.5	2.4 / 1.5
Konosu	Formaldehyde	3.2 / 2.5	3.2 / 2.3	2.8 / 2.1	2.9 / 2.3	4.6 / 2.5
	Acetaldehyde	2.5 / 2.1	2.0 / 1.4	1.6 / 1.3	1.7 / 1.6	2.4 / 2.1
Yorii	Formaldehyde	2.7 / 1.3	3.1 / 1.5	2.5 / 1.5	2.4 / 1.6	2.8 / 1.2
	Acetaldehyde	2.1 / 1.3	2.0 / 1.2	1.4 / 1.0	1.6 / 1.3	1.8 / 1.2

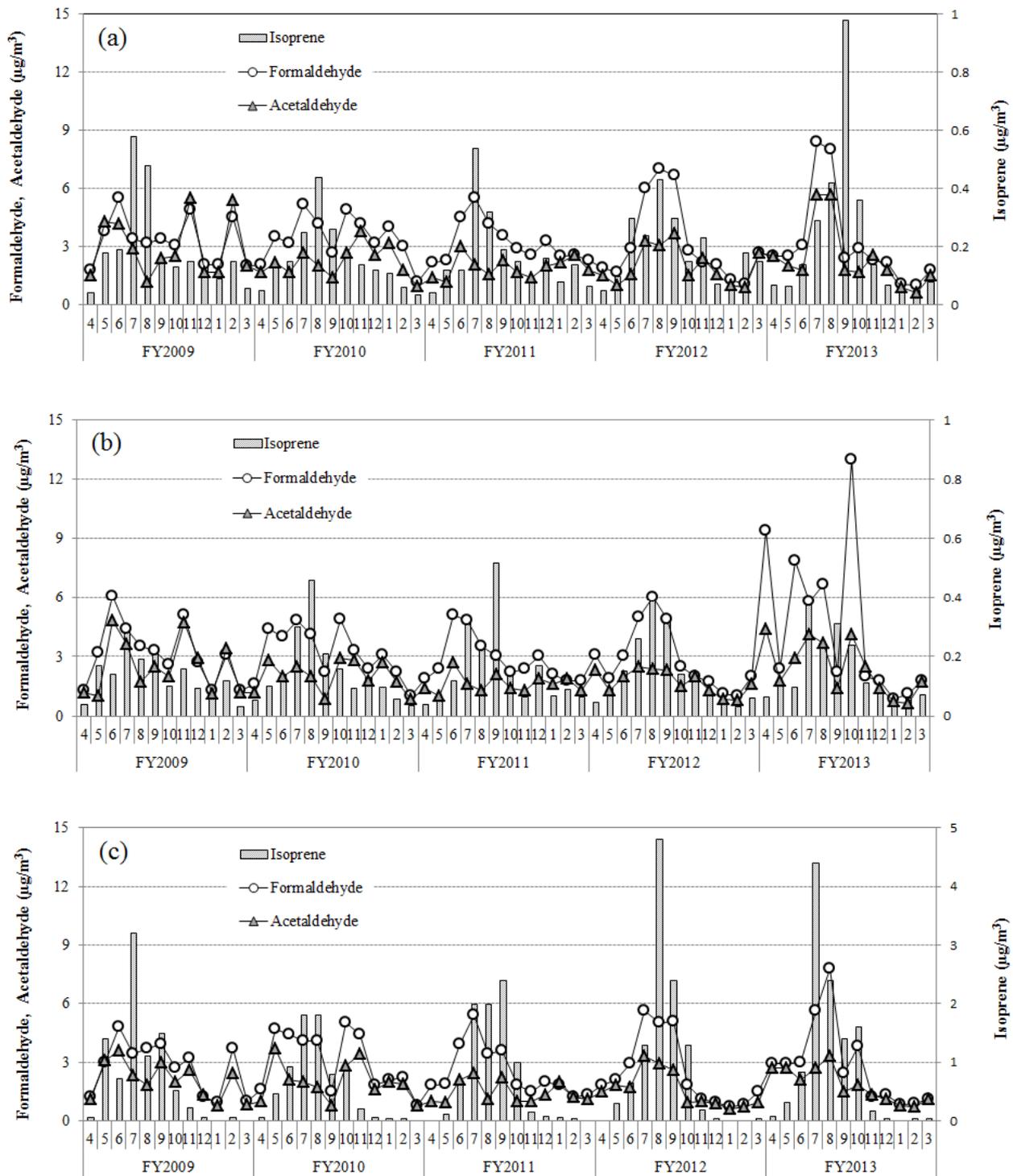


Fig. 2 Monthly variations of formaldehyde, acetaldehyde and isoprene concentrations in the daytime
(a):Toda, (b):Konosu, (c):Yorrii

季に低下する変化を繰り返しており、また、夏季の濃度には増加傾向が見られる。そこで、夏季に測定されたホルムアルデヒド濃度にMIR(9.46)¹⁰⁾を乗じ、オゾン生成能を算出してFig. 3に示す。オゾン生成能は、ホルムアルデヒド濃度に従って上昇傾向にあるものの、最大でも2013年7月の戸田の79 $\mu\text{g}\text{-O}_3/\text{m}^3$ (37 ppb相当)に止まった。

ただし、この値は昼12時間の平均である。2010-2013年の東京都江東区における測定結果では、ホルムアルデヒドの日平均値と日最高1時間値の間には高い相関があり、日最高1時間値は日平均値の2.35倍に相当すると報告¹¹⁾されている。そこで、昼・夜の観測値から日平均値を求め、2.35倍して日最高1時間値とし、オゾン生成能を求めたと

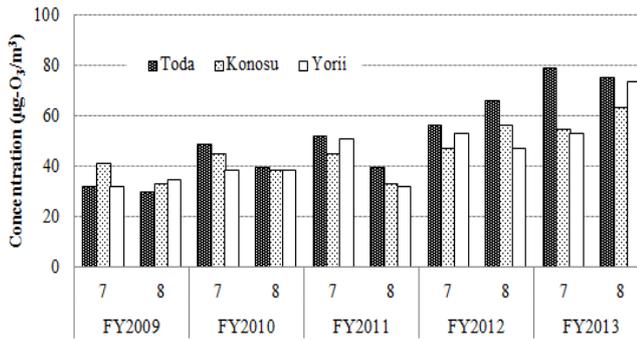


Fig. 3 Ozone production potential derived from formaldehyde

ころ、上記の数値は155 $\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$ (72 ppb相当) となり、ホルムアルデヒドのみで環境基準を超過するオゾン濃度に達する可能性が確認された。ホルムアルデヒドと同時に示したアセトアルデヒド及びイソプレンの濃度も、夏季に上昇し冬季に低下する変化を繰り返しているが、夏季の濃度にはホルムアルデヒドのような増加傾向は見られない。また、イソプレンの濃度は、戸田及び鴻巣に比べて寄居で高く、特に夏季の日中には戸田及び鴻巣の10倍程に達することもあった。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びイソプレン

Table 2 The correlation coefficient between formaldehyde, acetaldehyde and isoprene

Monitoring site	Formaldehyde/ Acetaldehyde	Formaldehyde/ Isoprene	Acetaldehyde/ Isoprene
Toda	0.79 **	0.42 **	0.19
Konosu	0.77 **	0.42 **	0.30 *
Yorii	0.85 **	0.69 **	0.45 **

** $p < 1\%$ * $p < 5\%$

は、いずれも月別の日中濃度の変化が類似していることから、相互の相関係数を計算してTable 2に示す。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドには、全地点で高い正の相関が認められた。一方、ホルムアルデヒドとイソプレンにも、寄居では高い正の相関が、戸田及び鴻巣でも中程度の正の相関が認められた。イソプレンは、植物から人為起源を上回る量が放出され¹²⁾、その放出量は葉温と日射量に依存する¹³⁾ことから、夏季に高濃度となる。また、イソプレンは、二次生成によるホルムアルデヒドの主要な前駆物質¹⁴⁾であり、樹木率¹⁵⁾の高い寄居(樹木率は30~50%)で相関が高く、寄居に比べて低い戸田及び鴻巣(樹木率はそれぞれ5~10%及び5%未満)での相関が低下したことは、妥当な結果と考えられる。アセトアルデヒドとイソプレンにも、寄居で中程度の、鴻巣でも低い正の相関が見られる。イソプレンからアセトアルデヒドは生成しないが、植物から放出される α -ピネンやテルペン類から二次生成する¹⁴⁾ことから、相関が見られたものと考えられる。

3.3 ホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比

日中のホルムアルデヒドのアセトアルデヒドに対する濃度比を算出し、Fig. 4に示す。濃度比は、いずれの地点も夏季に高く冬季に低くなる変化を示し、またその値も類似しており、調査地点による差はほとんど見られない。

ホルムアルデヒドの一次排出は、95%が移動体に由来し、その75%が自動車に由来すると推定されている⁴⁾。一方、アセトアルデヒドについては、一次排出の約半分(49%)が移動体に由来すると推定されている⁶⁾。さらに、自動車排出ガスの測定結果¹⁵⁾によれば、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの一次排出は、ほとんどがディーゼル車(平均(n=11)でそれぞれ34.0 mg/km及び15.1 mg/km)によっており、ガソリン車からの排出は僅

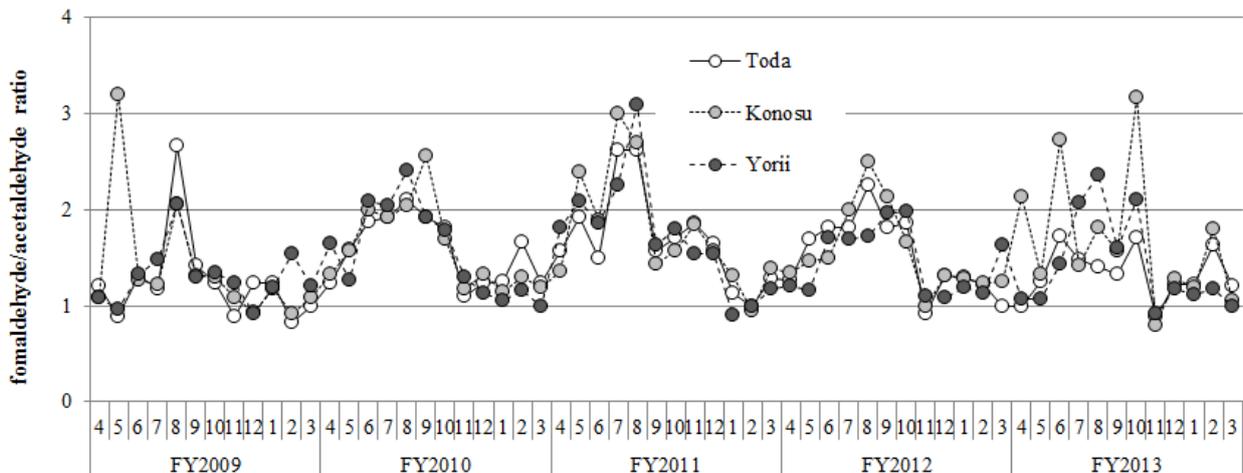


Fig. 4 Formaldehyde/acetaldehyde concentration ratio in day time

か（平均(n=8)でいずれも0.1 mg/km）である。そこで、ホルムアルデヒドの一次排出は全てディーゼル車、アセトアルデヒドの一次排出はディーゼル車が1/2を占め、残り1/2を事業所等の排出が占めると仮定すると、一次排出によるホルムアルデヒド/アセトアルデヒド濃度比は、 $34.0/(15.1 \times 2)$ から約1と計算され、この値はFig. 4において光化学反応の活性が低い冬季に見られる濃度比とおおむね一致している。一方、夏季に見られる濃度比の上昇は、一次排出によるものではなく、光化学反応による二次生成によると推定される。ただし、光化学反応によってイソプレンから生成するホルムアルデヒドの影響は、樹木率が高くイソプレン濃度の高い寄居を含め、濃度比がいずれの地点も類似していることから、限定的であると推定される。

4. まとめ

2008～2012年度の5年間にわたり、同一条件で調査したホルムアルデヒド濃度の経年変化や季節変化について、同時に調査したアセトアルデヒド及びイソプレンとの関係から解析した。

対象とした期間のホルムアルデヒド濃度の年平均値は、全地点がおおむね横ばいで推移していた。ただし、夏季の日中の濃度には上昇傾向が見られ、継続的な監視の必要性が確認された。

ホルムアルデヒドの日中の濃度は、夏季に上昇し冬季に低下する季節変化を毎年繰り返しており、アセトアルデヒド及びイソプレンも類似の変化を示し、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドとイソプレンの間には、高い正の相関が認められた。ただし、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度比は、いずれの地点も類似の値を示し、夏季に高く冬季に低くなる季節変化が見られた。一次排出による濃度比は約1と推定され、光化学反応の活性が低い冬季の濃度比とおおむね一致した。従って、夏季に見られる濃度比の増加は二次生成によると推定されるが、イソプレンが高濃度の地点を含め、濃度比に違いが見られないことから、光化学反応により生成するホルムアルデヒドの影響は限定的であると予想された。

5. 引用文献

- 1) 環境省：物質に関する基本事項 [37] ホルムアルデヒド, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/37.pdf>
- 2) International Agency for Research on Cancer, IARC : Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 88, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol,

- 2004, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88.pdf>
- 3) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 報告書-今後の対策を見ずえた調査研究のあり方について-, 2012, https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/02.pdf
- 4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：化学物質の初期リスク評価書, Ver. 1.0, No. 71 ホルムアルデヒド, 2006, http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/risk/pdf_hyoukasyo/310riskdoc.pdf
- 5) 石井康一郎, 上野広行, 藤田進, 梶井克純, 加藤俊吾, 中島吉弘：大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定. 東京都環境研究所年報, 141-143, 2010
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：化学物質の初期リスク評価書, Ver. 1.0No. 61 アセトアルデヒド, 2005, http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/risk/pdf_hyoukasyo/011riskdoc.pdf
- 7) 例えば, 環境省：平成26年光化学大気汚染の概要 - 注意報等発令状況, 被害届出状況. 2015, <http://www.env.go.jp/press/files/jp/26037.pdf>
- 8) 埼玉県：大気環境調査事業報告書, <http://www.pref.saitama.lg.jp/a0504/taikihoukokusyo.html>
- 9) 環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成20年10月）環境省水・大気環境局 大気環境課
- 10) William, P. L. C. : SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales (scales07.xls), 2011, <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/>
- 11) 石井康一郎, 松本幸雄, 伊藤政志, 上野広行, 内田悠太, 斎藤伸治, 星純也, 中島吉弘, 加藤俊吾, 梶井克純：東京都心地域におけるホルムアルデヒドの高濃度ピーク現象の原因. 大気環境学会誌, **49**, (6), 252-265, 2014
- 12) IPCC: Atmospheric chemistry and green house gases, In IPCC third assessment - climate change: The Scientific Basis, 238-287, IPCC, Geneva, 2011
- 13) Guenther, A., Zimmerman, P.R., Harley, P.C. : Isoprene and monoterpene emission rate variability: method evaluation and sensitivity analysis. J. Geophys. Rev., **98**, (D7), 12609-12617, 1993
- 14) Luecken, D.J., Hutzell, W.T., Strum, M. and Pouliot, G. : Regional sources of atmospheric

formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. http://www.google.co.jp/url?url=http://cfpub.epa.gov/si/si_public_file_download.cfm%3Fp_download_id%3D503890&rc=t=j&frm=1&q=&esrc=s&sa=U&ved=0ahUKEwj24Y-9DJAhWi2aYKHaimCyIQFggZMAA&usg=AFQjCNHtu2d3qkptnQL0vseBLdSd3Sbszg29DJAhWi2aYKHaimCyIQFggZMAA&usg=

AFQjCNHtu2d3qkptnQL0vseBLdSd3Sbszg

- 15) 埼玉県：埼玉県みどりの環境税制を検討する委員会報告書～県民みんなでみどりを守り育てるために～，2005
- 16) 村上雅彦，横田久司：自動車排出ガス中の揮発性有機化合物(VOC)の排出実態．東京都環境科学研究所年報，49-56，2004