

【報文】群馬県における大気中アルデヒド類調査

田子博 小池有理子 熊谷貴美代

Survey of Atmospheric Aldehydes in Gunma Prefecture

Hiroshi TAGO, Yuriko KOIKE, Kimiyo KUMAGAI

群馬県では 1998 年度から有害大気汚染物質調査を実施しており、そのうちホルムアルデヒド（FA）およびアセトアルデヒド（AA）の 2002～2024 年度の大気中濃度推移および PRTR データに基づく大気排出量の変化についてとりまとめた。FA、AA はヒトへの健康影響に加えて、光化学オキシダントなどの二次生成にも関与する重要な物質である。PRTR 届出データ上では、FA の排出は主に交通由来の届出外排出であり、AA はほぼ自動車由来であった。いずれの濃度も長期的には減少傾向であったが近年は横ばいであった。FA は夏季の光化学反応による二次生成の影響を受け、年平均値が変動していたが、AA は一次排出の影響が大きいため季節変動は小さかった。FA 濃度は健康リスクの許容値を超えていたため、寄与の大きい二次生成 FA を減らす検討の必要性が示された。今後は FA の前駆体である生物起源揮発性有機化合物にも注意が必要と考える。

Key words : 健康リスク Health Risk, 光化学オキシダント Photochemical Oxidant, 二次生成 Secondary Formation

1.はじめに

群馬県では有害大気汚染物質調査の一部として大気中のホルムアルデヒド（FA）およびアセトアルデヒド（AA）の測定を行っている。1998 年度に調査を開始して以来、数回の測定地点や頻度の変更を経て、現在では渋川、安中、太田の 3 地点で月 1 回の測定を行っている。本調査はヒトへの健康影響（Tang et al., 2009; Delikhoon et al., 2018; Utuh and Ugwoha, 2021; Maestas et al., 2024）を主眼としたものであるが、FA および AA は光化学オキシダント等の大気汚染物質の二次生成の観点（Yang et al., 2017a; Wang et al., 2022）からも重要な物質であり、継続的なモニタリングが必要である。

群馬県における大気中 FA あるいは AA 濃度については 20 年以上前の報告（田子ら、2002; Tago et al., 2005）以降、取りまとめがなされていない。そこで本稿では 2002～2024 年度の大気中 FA および AA の大気中濃度の推移に加えて、大気への排出量の変化について取りまとめる。

2.調査方法

2.1. 期間と地点

調査地点は渋川、沼田、伊勢崎、安中、大泉および太田で、全て群馬県大気汚染常時監視局舎であり、伊勢崎は自動車排出ガス測定局、その他は一般環境大気測定局である。このうち、渋川と安中は取りまとめ対象の全期間で測定が行われたが、残りの 4 地点においては一部期間でのみ測定を実施した（表 1）。また、原則毎月 1 回の測定であるが、一部の年は、隔月に 1 回の測定になっている。測定頻度および地点の詳細は既報（田子

表 1 調査地点および調査期間

地点名	開始年度	終了年度
渋川	1998	継続中
沼田	1998	2020
伊勢崎	1998	2020
安中	1998	継続中
大泉	2002	2010
太田	2011	継続中

と友松、2024)と同じである。既報に記載のない地点である大泉は、太田から南南東に直線距離で約 5.4 km の場所に位置し、周囲の状況は太田と類似している。本調査では大泉の後継地点が太田という位置付けであるため、以降の解析においてはこれら 2 地点を統合して扱い、「太田」と称することとする。

2.2. 測定方法

測定は環境省有害大気汚染物質マニュアルに準じ、DNPH カートリッジ捕集-HPLC 法により行った(田子ら、2002)。この 20 年間で、分析機器の変更や手順の軽微な改良を重ねて現在に至っている。以下に現状の方法を簡潔に述べる。

試料採取はオゾンスクラバー(InertSep mini AERO OzoneScrubber ; GL サイエンス)と DNPH カートリッジ(InertSep mini AERO DNPH ; GL サイエンス)を直列に接続し、小型ポンプ(GSP-400FT ; ガステック)を用いて 200 mL/min で 24 時間採取した。試料採取後、DNPH カートリッジを 5 mL のアセトニトリルで抽出し HPLC 分析に供した。

HPLC の分析条件は齊藤(2016)が示した方法に準じている。既報(田子ら、2002)では検出器に質量分析計(MSD)を利用することで、選択性、感度の面で有利であることが確認できたが、HPLC システムの更新により検出器は DAD のみとなった。このため、DAD 検出器でも FA および AA のほかにブチルアルデヒドやベンズアルデヒド等の高級カルボニル化合物が測定できるように溶離液のグラジエント条件を変更した。現在は FA、AA を含む 10 種のカルボニル化合物を一斉分析しているが、ここでは FA と AA の結果について報告する。

3. 結果および考察

3.1. 大気への排出状況

公開されている PRTR データ(PRTR インフォメーション広場、<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>)をもとに、群馬県における FA および AA の排出量の推移をそれぞれ図 1 に示した。群馬県内の FA 排出はほぼ全量が大気への排出であった。FA の排出届出事業所数は 10 事業所前後で推移しており、このほとんどが県東南部に集中している。測定地点の太

田の近傍には県内では排出量の多い事業所が存在している。しかしながら、FA の排出の大部分を届出外排出量が占めており、自動車等の交通関係からの排出が最も多かった。排出量は 2013 年近辺までは漸減して、その後はやや低下ないし横ばいで推移している。

PRTR データによると、AA の排出届出事業所は渋川市(測定地点渋川の南東約 2 km)に 1 事業所のみ存在したが、2005 年度を最後に排出の届け出がなく、2006 年度からは全てが届出外排出量となっている。その内訳は、約 9 割が自動車等の交通関係からの排出、約 1 割がたばこの煙であった。この割合は解析期間を通じて大きく変化していない。AA に関して、解析期間を通して群馬県の水域への排出はなかった。したがって、全量が大気への排出と考えて差し支えない。排出量の推移は FA と同様であった。

3.2. 大気中濃度

3.2.1. 時空間分布

FA 濃度の年平均値の推移を図 2(a)に示す。年度による濃度変動が大きい、全ての地点において、2012 年度まで緩やかに低下傾向の後、2013 年度に急上昇し、その後また緩やかに低下している。2013 年度は全ての測定地点で濃度が上昇していたことから、特定の発生源の影響によるものとは考えにくい。2013 年度は夏季の FA 濃度が高い傾向で、夏季の高濃度によって年平均値が押し上げられていた。2013 年 8 月のサンプリング期間(8/7~8/8)の Ox 濃度の推移を図 3 に示す。サンプリング日の Ox 濃度は日中高水準で推移しており、光化学反応による二次生成が活発だったことが、FA 濃度上昇の一因と考えられた。2020 および 2021 年度は濃度が低く、渋川(2020 年 12 月、0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、安中(2020 年 12 月、0.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、太田(2021 年 2 月、0.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、伊勢崎(2020 年 12 月、0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)で、これまでの最低濃度を記録した。

群馬県内の大気中 FA は、伊勢崎、太田の県東南部の濃度が比較的高く、沼田や渋川の県北部の濃度が低く、安中はその中間といった分布をしている。現在測定を継続中の渋川、太田、安中は、それらの分布に沿ったものであると言えるが、ここ数年は地点間の濃度差は小さくな

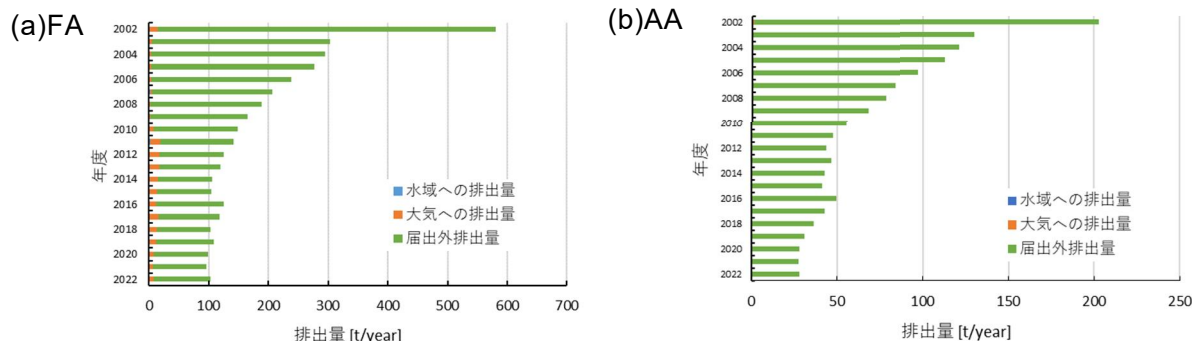


図 1 PRTR データによる排出量の推移 (2002~2022 年)

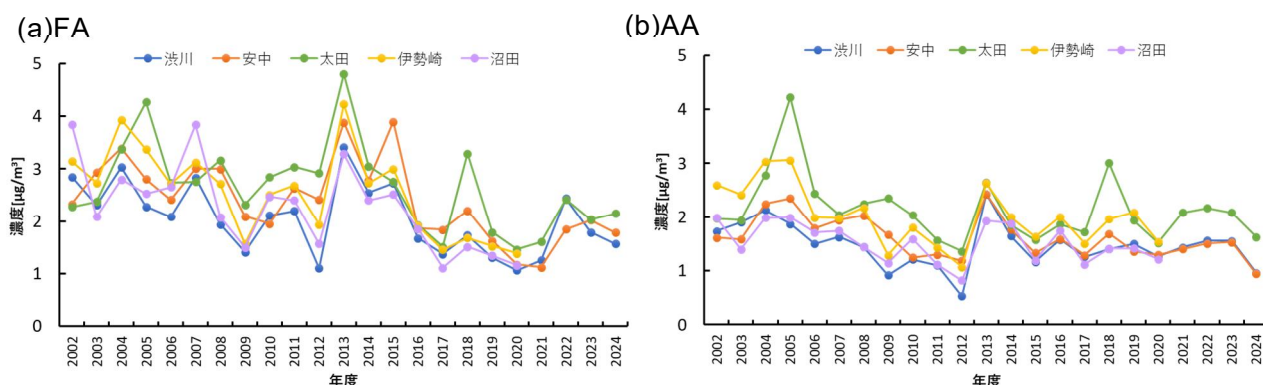


図 2 年平均値の推移

る傾向にある。

AA 濃度の年平均値の推移 (図 2(b)) は、FA と同様に 2012 年頃までは緩やかに濃度の低下が見られ、2013 年度に一旦上昇したが、2015 年以降はほぼ横ばいで推移している。2020 年には濃度低下が見られており、これは COVID-19 の影響を受けた時期と一致する。特に、太田、伊勢崎といった産業活動の活発な地域で明瞭であったが、FA では同様の変動は明確ではなかった。AA は主に自動車由来の一次排出が支配的であるのに対し、FA の発生源には生産活動を伴う固定発生源以外にも、後述するような二次生成の寄与が大きい。そのため、FA と比較して一次排出の影響が強い AA では、社会環境変化に伴う濃度変動がより明瞭に現れたと考えられる。

AA の地域による濃度分布は FA と同様、県東南部の伊勢崎、太田の濃度が県北部の沼田や渋川より高かった。ただし、その差は AA の方が FA よりも明確であり、これは AA の方が FA よりも相対的に一次発生源の影響を受けやすい (Altemose et al., 2015; Yang et al., 2017b) ことと、群馬県内における AA の発生源が主として

自動車であることを反映していると考えられた。近年では安中と渋川の濃度差が小さい一方、太田はこれら 2 地点より高い濃度が維持され、自動車交通や産業活動などの人間活動の差を反映していた。

3.2.2. 季節変動

前項で、FA および AA の大気中濃度はともに解析期間において低下傾向であることが分かったが、3.1 節で示した排出量の減少より大気中濃度の低下幅は小さく、必ずしも両者は合致していない。原因の一つは PRTR データの集計方法の揺らぎによる精度の問題が考えられる。星ら (2021) は、排出量データの精度が比較的高い東京都内で同じ解析を行い同様の結果を報

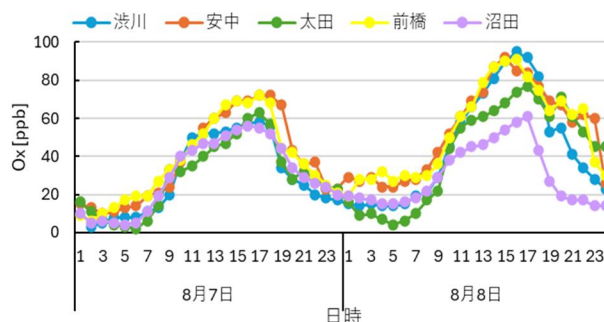
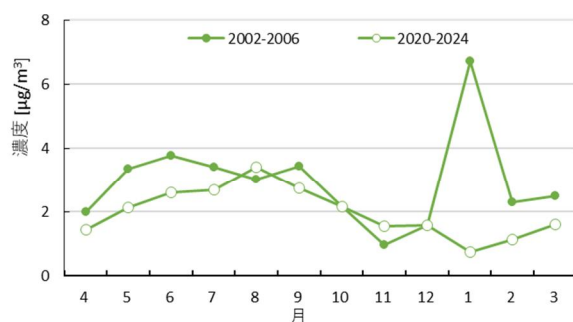


図 3 2013 年 8 月サンプリング日の Ox 濃度

(a)太田



(b)渋川

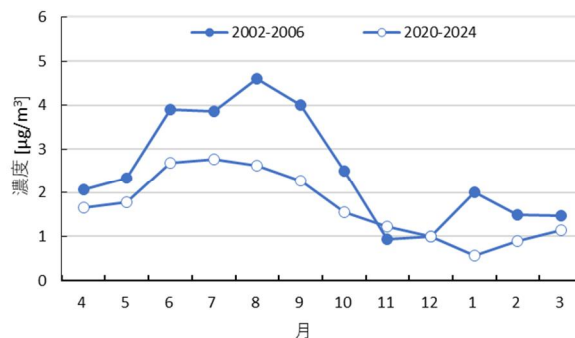
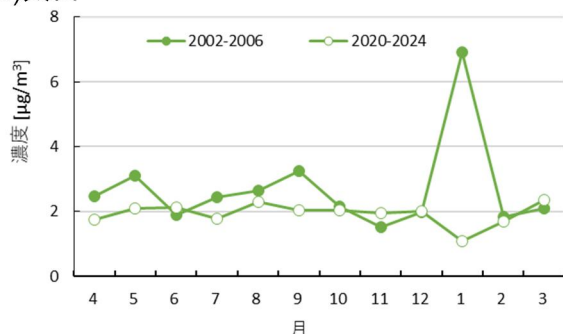


図 4 FA の月ごとの平均値

(a)太田



(b)渋川

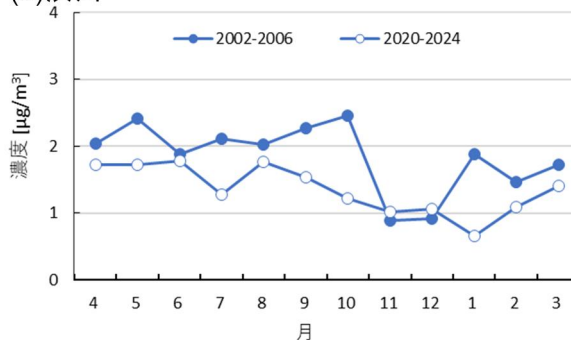


図 5 AA の月ごとの平均値

告しており、その原因の一つとしてアルデヒド類が大気中で二次生成するためと考察している。群馬県においてもアルデヒド類の二次生成の影響は大きいと考えられ、Tago et al. (2005) の試算によると、夏季 FA 濃度に関して、安中と伊勢崎における二次生成の寄与はそれぞれ 80%、50%に達している。このことから、群馬県内のアルデヒド類の濃度は、光化学反応が活性化する夏季に高くなると推測される。PRTR データに基づく排出量及び大気中濃度の年平均値が長期的には低下傾向であったため、データの初期 5 年間と直近 5 年間の月別平均値を比較した。2002～2006 年度及び 2020～2024 年度の FA 及び AA 濃度を月別に集計してその平均値をプロットしたのが図 4、5 である。図には渋川と太田のみを示すが、他の地点もほぼ同じ挙動を示した。太田の 1 月の値が高いが、これは、2005～2007 年の 1 月に突出した高濃度（FA の最高濃度 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、AA の最高濃度 $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が観測されたため、平均値がその影響を受けたと考えられる。それ以外にはこのような高濃度は観測されていないため、何らかの一過性の事象によるものと考えられるが、はっきりした理由は

わかっていない。

図 4、5 から、FA 及び AA 濃度は初期 5 年間は暖候期（4～9 月）に濃度が上昇し、寒候期（10～3 月）に濃度低下する季節変動を示していた。この傾向は直近 5 年間でも維持されていたが全体として濃度は低下していたことが年平均値の低下につながっていた。アルデヒド排出量や二次生成の前駆物質である VOC 排出量は減少しており、これに伴い一次排出と二次生成の双方が低下したと考えられる。AA は一次排出の寄与が大きい、太田市が人間活動の最も活発な地点であることから、他の地点では AA においても二次生成の影響が相対的に大きかった可能性がある。実際に、暖候期の FA 濃度は太田、渋川いずれにおいても低下していたが、暖候期の AA 濃度は太田よりも渋川の方が明確な低下傾向を示していた。

また、夏季の FA の高濃度化に寄与するものとして BVOC の光化学反応による生成（Liu Y. et al., 2021）を考える必要がある。BVOC の主要成分としてイソプレンや α -ピネンがあり、これは夏季に多く発生する（Ichikawa et al., 2023）。加えて夏季は光化学反応も起こりやす

い気象条件であるので、夏季にはより多量のFAが二次生成する。一方、AAは相対的に自動車排ガス等の直接排出が多く（Ling et al., 2016）、FAほど顕著な季節的な変動は示さないであろう。これは本観測から得られたFA、AAの季節変動と矛盾しない。

3.3. 健康リスク

大気汚染防止法上、FAには大気中濃度の環境基準値あるいは指針値が設定されておらず、AAは指針値として $120\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ が設定されている（環境省、2010）。今回得られた大気中AA濃度はこれを大幅に下回っていた。一方、発がん性の観点から、国際がん研究機関（IARC）による発がん分類においてFAはグループ1（発がん性あり）、AAはグループ2B（発がん性の可能性あり）に属しており、統合リスク情報システム（IRIS）による評価でユニットリスクは、それぞれ $1.3\times 10^{-5}\text{ (}\mu\text{g}/\text{m}^3\text{)}^{-1}$ 、 $2.2\times 10^{-6}\text{ (}\mu\text{g}/\text{m}^3\text{)}^{-1}$ である。これらの物質による追加発がんリスク許容レベルを 10^{-5} （10万人に1人）とすると、許容大気中濃度はFAで $0.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、AAで $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。AAについては、許容濃度の半分程度であったが、FAについては、許容濃度の2~4倍程度で推移しており、さらなる削減が求められる。

4. まとめ

群馬県内における約20年間のFAとAAの大気中濃度を取りまとめた。両物質とも濃度の低下傾向が認められたが、ここ数年はほぼ横ばい状態で地点間の濃度差が小さくなってきた。一次排出の削減効果が大気中濃度に反映されにくい状況が認められたが、これは二次生成の影響が大きくなってきたことによると考えられた。特にFAは現状の濃度で一定の健康リスクもあることから対策が必要であるが、二次生成の寄与が大きく、効果的な削減が難しい物質である。さらにFAは、二次生成の前駆物質としてイソプレンのようなBVOCも考慮する必要があることが、対策をさらに難しくしている。BVOCの発生量は気候変動に伴って増大する可能性も示唆されており（Wang et al., 2024）、大気中のFAはもちろん、BVOCの挙動にも注意を払う必要があるだろう。

謝辞

FAおよびAA濃度は群馬県環境保全課からの依頼により、当所において測定したものです。測定は筆者の他、齊藤由倫博士（高崎経済大学）をはじめとする当時の担当者によって行われました。また、FAおよびAA測定結果および排出量データ整理は当所、笛木美里氏の尽力によるものです。全ての関係者の方々に深く感謝いたします。

文献

- Altemose B., Gong J., Zhu T., Hu M., Zhang L., Cheng H., Zhang L., Tong J., Kipen H. M., Ohman-Strickland P., Meng Q., Robson M. G., Junfeng Zhang J. 2015. Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics. *Atmospheric Environment*, **109**: 61-69.
- Delikhoo M., Fazlzadeh M., Sorooshian, Baghani, A. N., Golaki M., Ashournejad Q., Barkhordari A. 2018. Characteristics and health effects of formaldehyde and acetaldehyde in an urban area in Iran. *Environmental Pollution*, **242(Part A)**: 938-951.
- 星純也, 櫛島智恵子, 加藤みか, 亀屋隆志. 2021. 化学物質の環境排出量の報告データを用いた東京都内の大気濃度低減の検証. *環境化学*, **31**: 75-90.
- Ichikawa Y., Nojiri K., Sasaka K. 2023. Determination of BVOCs based on high time-resolved measurements in urban and forest areas in Japan. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **17(10)**.
- 環境省. 2010. 中央環境審議会答申（今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第9次答申））
<https://www.env.go.jp/press/13040.html>
（2025年9月閲覧）
- Ling Z., Guo H., Chen G., Lam S.H.M., Fan, S. 2016. Formaldehyde and Acetaldehyde at Different Elevations in Mountainous Areas in Hong Kong. *Aerosol and Air Quality Research*, **16**: 1868-1878.
- Liu, Y., Nie W., Li Y., Ge D., Liu C., Xu Z., Chen L., Wang T., Wang L., Sun P., Qi X., Wang J., Xu Z., Yuan J., Yan C., Zhang Y., Huang D., Wang Z., Donahue N. M., Worsnop D., Chi X., Ehn M., Ding A. 2021. Formation of condensable organic vapors from

- anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (VOCs) is strongly perturbed by NO_x in eastern Chin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**: 14789-14814.
- Liu Z., Cui Y., He Q., Guo L., Gao X., Feng Y., Wang Y., Wang X. 2021. Seasonal Variations of Carbonyls and Their Contributions to the Ozone Formation in Urban Atmosphere of Taiyuan, China. *Atmosphere*, **12**: 510.
- Maestas M. M., Epstein S. A., Schulte N., Li X., Zhang X., Lee S., Polidori A., Low J., Ghosh J. K. 2024. Trends in air toxics cancer risk in Southern California. 1998-2018, *Environmental Research: Health*, **2(2)**: 025005.
- 齊藤由倫. 2016. 環境測定分析統一精度管理調査におけるホルムアルデヒドの外れ値の追跡調査, 群馬県衛生環境研究所年報, **48**: 57-60.
- 田子博, 梶塚義則, 大谷仁己, 嶋田好孝. 2002. 群馬県における有害大気汚染物質調査 (III) , 群馬県衛生環境研究所年報, **34**: 76-82.
- 田子博, 友松瑛里. 2024. 群馬県における大気中水銀濃度の推移, 群馬県衛生環境研究所年報, **56**: 38-41.
- Tago H., Kimura H., Kozawa K. Fujie K. 2005. Formaldehyde Concentrations in Ambient Air in Urban and Rural Areas in Gunma Prefecture. Japan, *Water Air Soil Pollution*, **163**: 269–280.
- Tang X., Bai Y., Duong A., Smith M. T., Li L., Zhang L. 2009. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. *Environment International*, **35(8)**: 1210-1224.
- Utuh, I. A. and Ugwoha, E. 2021. Effects of Formaldehyde Exposure on Human Body-A Review Article. *Asian Journal of Medicine and Health*, **19(12)**: 131–142.
- Wang H., Welch A., Nagalingam S., Leong C., Kit-titananuvong P., Barsanti K. C., Sheesley R. J., Czimczik C. I., Guentheret A. B. 2024. Arctic heat-waves could significantly influence the isoprene emissions from shrubs. *Geophysical Research Letters*, **51**: e2023GL107599.
- Wang J., Chen S., Qiu X., Niu W., Li O., Zhu C., Zhang X., Yang X., Zhang, G. 2022. Pollution Characteristics of Atmospheric Carbonyl Compounds in a Large City of Northern China. *Journal of Chemistry*, **13**: 3292598
- Yang X., Xue L., Wang T., Wang X., Gao J., Lee S., Blake D. R., Chai F. Wang W. 2017b. Observations and Explicit Modeling of Summertime Carbonyl Formation in Beijing: Identification of Key Precursor Species and Their Impact on Atmospheric Oxidation Chemistry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **123**: 1426-1440.
- Yang X., Xue L., Yao L., Li Q., Wen L., Zhu Y., Chen T., Wang X., Yang L., Wang T., Lee S., Chen J., Wang W. 2017a. Carbonyl compounds at Mount Tai in the North China Plain: Characteristics, sources and effects on ozone formation. *Atmospheric Research*, **196**: 53-61.