

ノート

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの サンプリング方法について

佐来栄治, 寺本佳宏, 岩崎誠二

Study on Sampling Method for Formaldehyde and Acetaldehyde

Eiji SARAI, Yoshihiro TERAMOTO and Seiji IWASAKI

有害大気汚染物質の「優先取組物質」に選定されているホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドについて, ①ヨウ化カリウムを用いるオゾンスクラバ法(従来法), ②従来法のオゾンスクラバを加熱する方法, ③trans-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン, ④拡散サンプラー(パッシブサンプラー)を用いる方法の4種類についてサンプリング方法の検討を2015年3月~2016年3月の期間に24時間サンプリングにより行った。その結果, 夏期の大気中の水分量が多い時期には4種類のサンプリング方法間で測定濃度差が大きくなった。また, ②の方法を用いた場合, 大気中の水分の影響が排除できた。

キーワード: 有害大気汚染物質, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド

はじめに

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは, 1996年の大気汚染防止法の一部改正に基づき「有害大気汚染物質」に該当する可能性のある物質(全248物質)にリストアップされ, さらに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である「優先取組物質」(全23物質)に選定されている。

三重県(当研究所)では, 1997年度よりダイオキシン類を除く優先取組物質の調査を行っており, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドはその対象となっている。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは, 雨天等の高湿度におけるサンプリング時に, 潮解したヨウ化カリウムがオゾンスクラバから溶け出して捕集管に流出し, 定量操作に影響を与えたりすることがある。また, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定法には, 大気中の水分が凝縮するおそれのある時には, オゾンスクラバ, 捕集管を気温よりやや高めに加熱するとの記述がある。そこで今回, サンプリング時の水分の影響について4つのサンプリング方法の検討を行ったので報告する。

調査概要および測定方法

1. 調査概要

1) 調査地点

調査(サンプリング)地点は, 三重県北部の山間部に位置する当研究所(四日市市桜町3684-11)で行った。

2) 調査期間

2015年3月~2016年3月に24時間サンプリングを行った。調査日については, 結果の表1,3,5,7に示した。

3) サンプリング方法

(1) 従来のおりヨウ化カリウムを使用しているオゾンスクラバを用いて行う。

(2) ヨウ化カリウムを使用しているオゾンスクラバを用いてサンプリングを行うが, オゾンスクラバおよび捕集管を気温よりやや高めに加熱して行う。

(3) オゾンスクラバにヨウ化カリウムの代わりに, trans-1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)を用いて行う。

(4) 拡散サンプラー(パッシブサンプラー)を用いて行う。

以上の4つの方法でサンプリングを行った。

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に準拠した固相捕集-1)高速液体クロマトグラフ法¹⁾による。

3. 器具および装置

加温装置：アルデヒド類捕集管加温装置（型式 GTH-1，ガステック社製）

捕集管：PresepR-C DNPH（Wako 社製）

：BPE-DNPH（SIGMA-ALDRICH 社製）

拡散サンプラー：DSD-DNPH（SIGMA-ALDRICH 社製）

オゾンスクラバ：PresepR-C Ozone Scrubber（Wako 社製）

採取ポンプ：GSP-400FT（ガステック社製）

高速液体クロマトグラフ：Agilent Technologies 1290

3. 試料採取および試験溶液の調製

試料採取は、午前 9 時 30 分～翌日の午前 9 時 30 分まで、0.1L/min の流量で 24 時間サンプリングした(サンプリング量, 144L(20℃, 1atm 換算)). なお, PresepR-C DNPH は 2 本を直列に, BPE-DNPH は 1 本を接続して用いた. 拡散サンプラーは, 容器から取り出し大気を吸収させた.

試験溶液の調整は, 回収した PresepR-C DNPH および拡散サンプラーにはアセトニトリル溶液, BPE-DNPH には 80%アセトニトリル水溶液を 5mL 通液してホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのヒドラゾン誘導体を溶出させ, その後 5mL に定容後 HPLC 試験溶液とした.

4. HPLC 分析条件

使用カラム：Inertsil ODS-3 3.0mm φ × 150mm (粒径 3.0μm)

移動相：アセトニトリル / 水 = 55 / 45

流量：0.3mL/min

試料注入量：10 μL

カラム温度：40 °C

検出器：UV 検出器（測定波長：360nm）

結果および考察

1. サンプリング法の違いによる 2015 年 3 月 11 日～4 月 2 日の測定結果

2015 年 3 月 11 日～4 月 2 日の期間中に, 次の 4 条件で環境大気のサンプリングを 12 回行いホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの挙動について検討をした. 1) オゾンスクラバ, PresepR-C DNPH 捕集管にポンプを接続しサンプリングを行った (以下, DNPH 法と略). 2) オゾンスクラバ, PresepR-C DNPH 捕集管を加温装置の中に設置しポンプを接続し水分を凝縮させないようにサンプリングした (以下, 保温 DNPH 法と略). 3) BPE-DNPH 捕集管にポンプを接続してサンプリングした (以下 BPE 法と略). 4) DSD-DNPH 拡散サンプラーは, 捕集管とともに風通しの良い直射日

光の当たらないように設置した (以下 DSD 法と略).

1) ホルムアルデヒド

表 1 に採取期間, 期間中の平均気温・湿度, 平均気温と平均湿度から算出した 144L 吸引した時の吸引水分量および各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度を示した. また, 図 1 にサンプリング方法とホルムアルデヒドの測定濃度の相関を示し, 表 2 に各サンプリング方法における測定濃度間の相関係数(r^2)を示した. その結果, 4 種類のサンプリング方法と測定濃度間には高い相関があったが, DNPH 法のサンプリング方法に比べて他の 3 つのサンプリング方法の測定濃度の方が高い傾向にあった. また, 相関係数については, 4 種類のサンプリング方法間で DSD 法が少し低かった. 図 2 に, 各サンプリング方法における測定値の濃度変化を示した. その結果, 各サンプリング方法による測定結果は似かよった変化を示し, 気温が高いと濃度も高い傾向にあった. 次に, 各サンプリング方法の測定結果の標準偏差と吸引水分量の関係を図 3 に示した. その結果, 標準偏差と吸引水分量との間には相関があり, 吸引水分量が多くなると各サンプリング方法の測定濃度の差が大きくなることが示唆された. このことは, オゾンスクラバにヨウ化カリウムを使用したサンプリング方法ではサンプリング期間中の降雨等の影響で湿度が高いと, 潮解したヨウ化カリウムにホルムアルデヒドが吸収され測定濃度が低めに出ることを示すが, 今回の測定期間では吸引水分量の差が小さく測定濃度の差は小さかった.

2) アセトアルデヒド

表 3 に採取期間, 期間中の平均気温・湿度, 平均気温と平均湿度から算出した 144L 吸引した時の吸引水分量および各サンプリング方法におけるアセトアルデヒド濃度を示した. また, 図 4 にサンプリング方法の違いによるアセトアルデヒドの測定濃度の相関を示し, 表 4 に各サンプリング方法における測定濃度間の相関係数を示した. その結果, 4 種類のサンプリング方法による測定濃度には高い相関があった. 図 5 に, 4 種類の各サンプリング方法の濃度変化を示した. その結果, DSD 法の測定濃度は低い傾向にあったが, 各サンプリング法による測定濃度の変化は似かよった傾向を示し, ホルムアルデヒドと同様気温が高いと濃度も高い傾向にあった. 次に, 各サンプリング方法の測定結果の標準偏差と吸引水分量の関係を図 6 に示した. その結果, 標準偏差と吸引水分量との間にはホルムアルデヒドと同様相関があった. 今回のサンプリング期間では, DSD 法は平均気温・湿度の気象条件に関わらず測

表1 2015年3月11日～4月2日の採取期間における平均気温・湿度，吸引水分量
および各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度

検体番号	採取期間	平均気温 (%)	平均湿度 (%)	吸引水分量 (g)	ホルムアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
					DNPH法	保温DNPH法	BPE法	DSD法
1	3月11-12日	3.9	48	0.43	0.79	0.74	0.61	0.99
2	3月12-13日	4.8	48	0.46	0.79	0.80	0.72	0.57
3	3月16-17日	11	88	1.3	1.1	1.1	1.4	1.6
4	3月17-18日	14	76	1.3	1.8	1.8	1.8	2.0
5	3月18-19日	15	85	1.6	0.83	1.2	1.0	1.5
6	3月23-24日	4.5	59	0.56	0.58	0.48	0.59	0.63
7	3月24-25日	4.7	60	0.58	0.45	0.51	0.61	0.94
8	3月25-26日	5.5	48	0.49	0.55	0.54	0.54	0.56
9	3月26-27日	8.3	27	0.33	0.89	0.99	0.88	0.65
10	3月30-31日	13	67	0.39	1.9	2.1	1.8	1.9
11	3月31日 -4月1日	15	77	1.1	1.4	2.0	1.8	1.7
12	4月1-2日	11	85	1.2	0.91	0.63	0.52	1.0

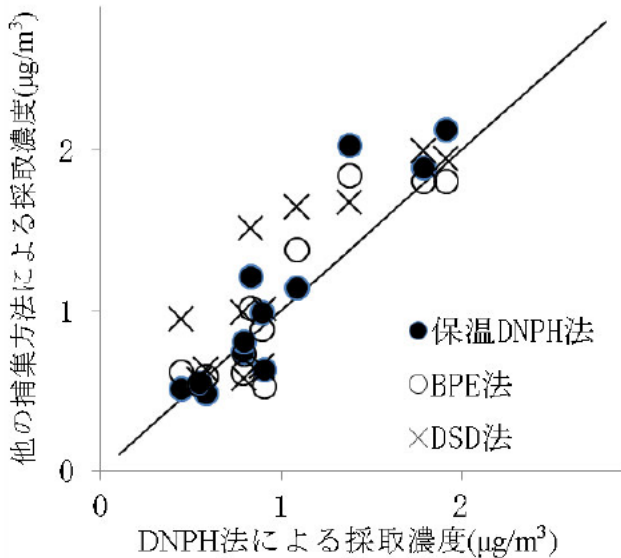


図1 ホルムアルデヒド測定における各サンプリング方法と採取濃度との相関

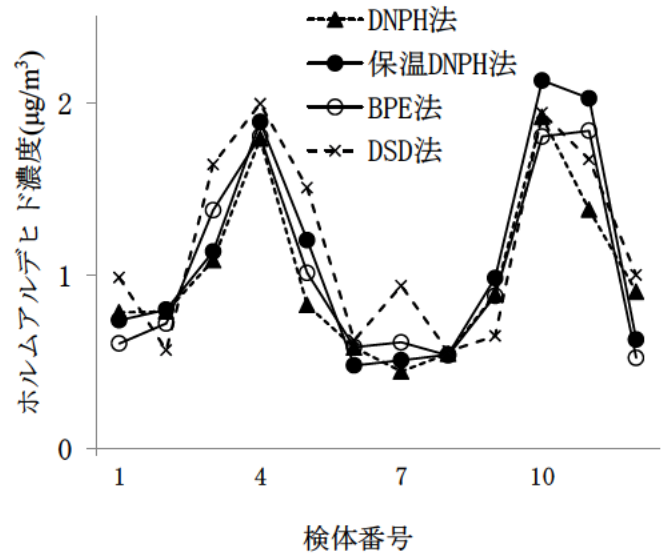


図2 各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度の変化

表2 ホルムアルデヒドの各サンプリング方法における採取濃度間の相関係数

	DNPH法	保温DNPH法	BPE法
DNPH法	-		
保温DNPH法	0.87	-	
BPE法	0.83	0.94	-
DSD法	0.72	0.75	0.80

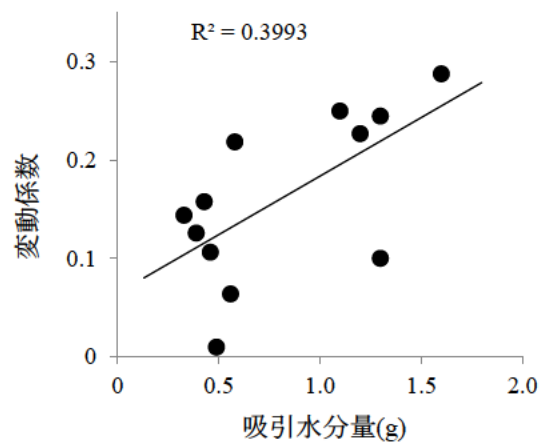


図3 吸引水分量と各サンプリング方法の測定濃度の変動係数との関係

表3 2015年3月11日～4月2日の採取期間における平均気温・湿度、吸引水分量
および各サンプリング方法におけるアセトアルデヒド濃度

検体 番号	採取期間	平均気温 (%)	平均湿度 (%)	吸引水分量 (g)	アセトアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
					DNP法	保温DNP法	BPE法	DSD法
1	3月11-12日	3.9	48	0.43	0.48	0.58	0.7	0.64
2	3月12-13日	4.8	48	0.46	0.79	0.80	0.72	0.47
3	3月16-17日	11	88	1.3	0.96	1.1	1.2	0.57
4	3月17-18日	14	76	1.3	1.4	1.8	1.6	1.0
5	3月18-19日	15	85	1.6	1.1	1.3	1.3	0.56
6	3月23-24日	4.5	59	0.56	0.46	0.47	0.57	0.32
7	3月24-25日	4.7	60	0.58	0.45	0.47	0.8	0.37
8	3月25-26日	5.5	48	0.49	0.74	0.56	0.48	0.32
9	3月26-27日	8.3	27	0.33	0.78	0.72	0.85	0.49
10	3月30-31日	13	67	0.39	1.4	1.7	1.6	0.93
11	3月31日 -4月1日	15	77	1.1	1.5	1.9	1.6	0.98
12	4月1-2日	11	85	1.2	0.99	0.71	0.53	0.55

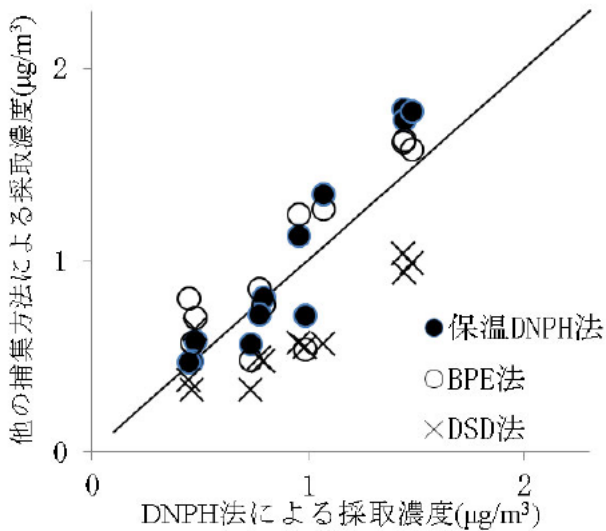


図4 アセトアルデヒド測定における各サンプリング方法と採取濃度との相関

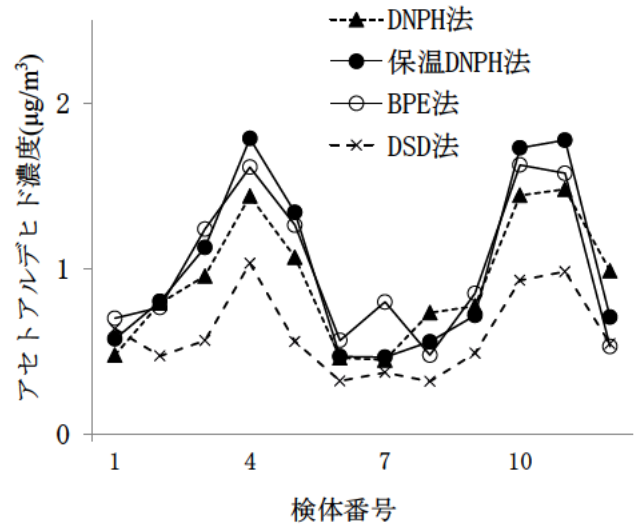


図5 各サンプリング方法におけるアセトアルデヒド濃度の変化

表4 アセトアルデヒドの各サンプリング方法における採取濃度間の相関係数

	DNP法	保温DNP法	BPE法
DNP法	-		
保温DNP法	0.91	-	
BPE法	0.73	0.92	-
DSD法	0.75	0.83	0.76

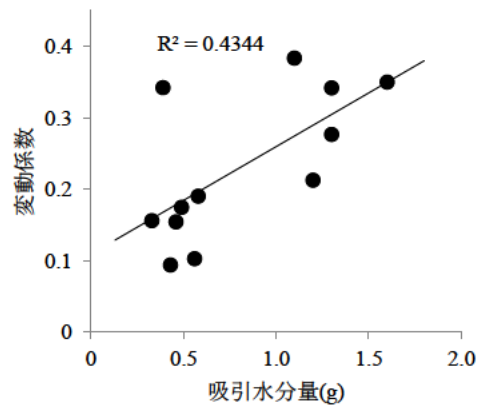


図6 吸引水分量と各サンプリング方法間の採取濃度の変動係数との関係

表5 2015年4月～2016年3月の採取期間における平均気温・湿度、吸引水分量
および各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度

検体 番号	採取期間	平均気温 (%)	平均湿度 (%)	吸引水分量 (g)	ホルムアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
					DNPH法	保温DNPH法	BPE法	DSD法
1	2015年 4月 16-17日	11	80	1.1	1.6	1.9	1.6	1.3
2	5月 13-14日	21	43	1.1	2.4	2.5	2.4	1.4
3	6月 9-10日	20	87	2.1	0.79	1.2	0.93	1.3
4	7月 23-24日	25	90	2.9	4.2	6.2	5.8	7.2
5	8月 19-20日	25	85	2.8	4.1	4.3	1.6	2.3
6	9月 24-25日	19	97	2.3	1.2	2.2	1.5	2.7
7	10月 5- 6日	18	68	1.5	1.4	1.6	1.7	1.7
8	11月 9-10日	19	63	1.5	0.66	1.2	0.85	1.2
9	12月 1- 2日	11	35	0.50	0.86	0.76	0.91	0.84
10	2016年 1月 12-13日	4.0	62	0.58	0.62	0.52	0.42	0.68
11	2月 3- 4日	2.5	56	0.46	0.77	0.58	0.46	0.70
12	3月 8- 9日	14	62	1.1	1.3	1.3	1.2	1.2

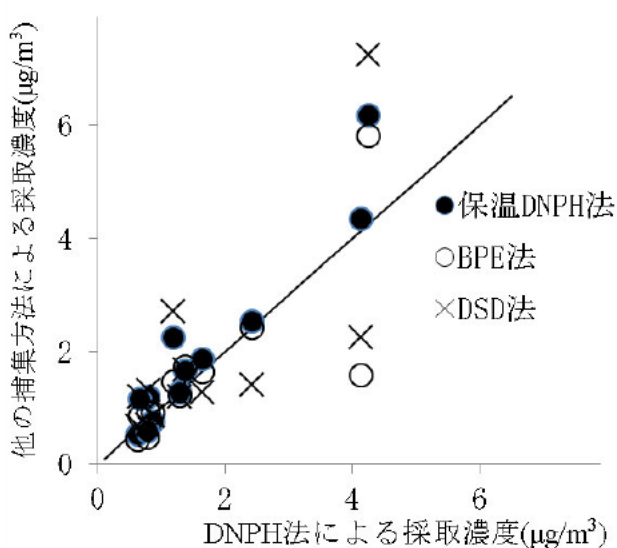


図7 ホルムアルデヒド測定における各サンプリング方法と採取濃度との相関

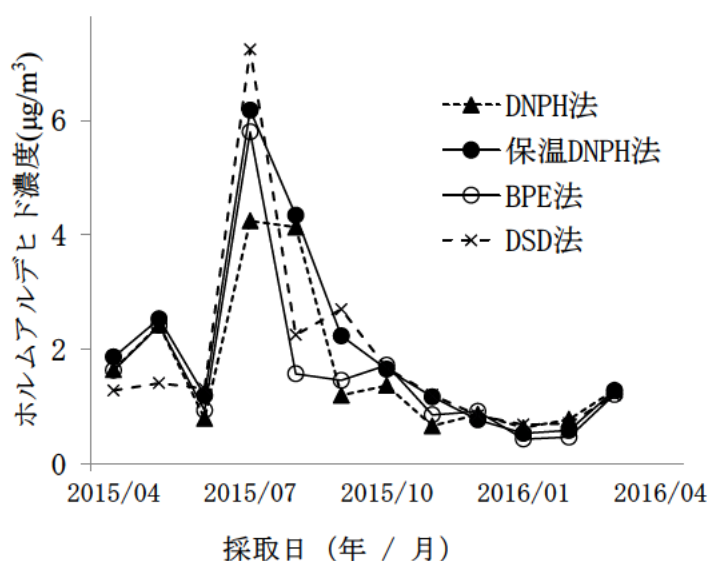


図8 各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度の経月変化

表6 ホルムアルデヒドの各サンプリング方法における採取濃度間の相関係数

	DNPH法	保温DNPH法	BPE法
DNPH法	-		
保温DNPH法	0.91	-	
BPE法	0.60	0.78	-
DSD法	0.54	0.80	0.88

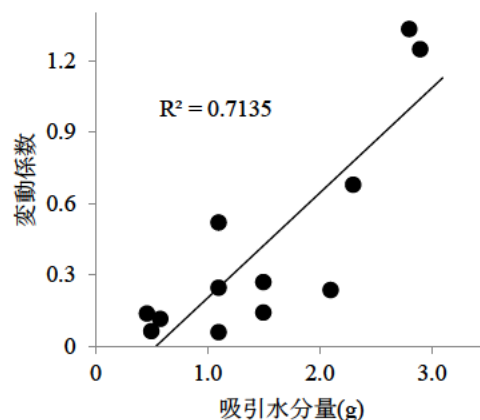


図9 吸引水分量と各サンプリング方法間の採取濃度の変動係数との関係

表7 2015年4月～2016年3月の採取期間における平均気温・湿度、吸引水分量
および各サンプリング法におけるアセトアルデヒド濃度

検体 番号	採取期間	平均気温 (%)	平均湿度 (%)	吸引水分量 (g)	アセトアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
					DNP法	保温DNP法	BPE法	DSD法
1	2015年 4月 16-17日	11	80	1.1	1.5	1.5	1.2	0.93
2	5月 13-14日	21	43	1.1	1.9	1.8	1.7	0.98
3	6月 9-10日	20	87	2.1	2.1	0.66	0.70	0.51
4	7月 23-24日	25	90	2.9	3.3	4.1	1.9	2.9
5	8月 19-20日	25	85	2.8	2.2	1.9	0.43	0.63
6	9月 24-25日	19	97	2.3	1.7	2.0	0.88	0.54
7	10月 5- 6日	18	68	1.5	1.5	1.6	1.5	0.93
8	11月 9-10日	19	63	1.5	1.3	1.7	1.1	0.57
9	12月 1- 2日	11	35	0.50	1.5	1.6	0.90	0.47
10	2016年 1月 12-13日	4.0	62	0.58	0.77	0.69	0.52	0.40
11	2月 3- 4日	2.5	56	0.46	0.85	0.65	0.68	0.58
12	3月 8- 9日	14	62	1.1	1.6	1.1	0.92	0.69

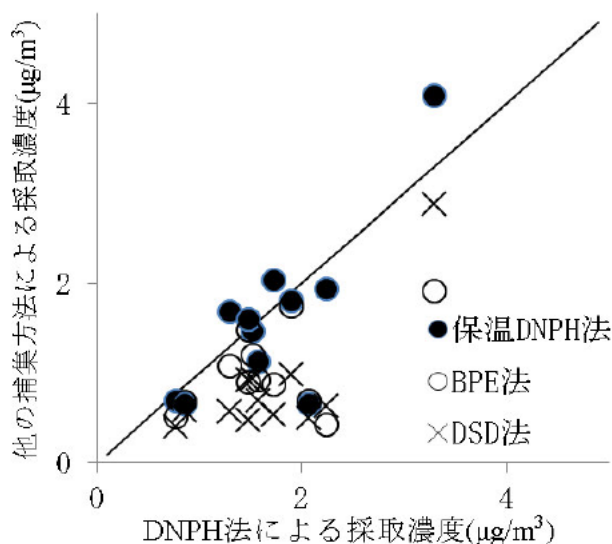


図10 アセトアルデヒド測定における各サンプリング法の採取濃度との相関

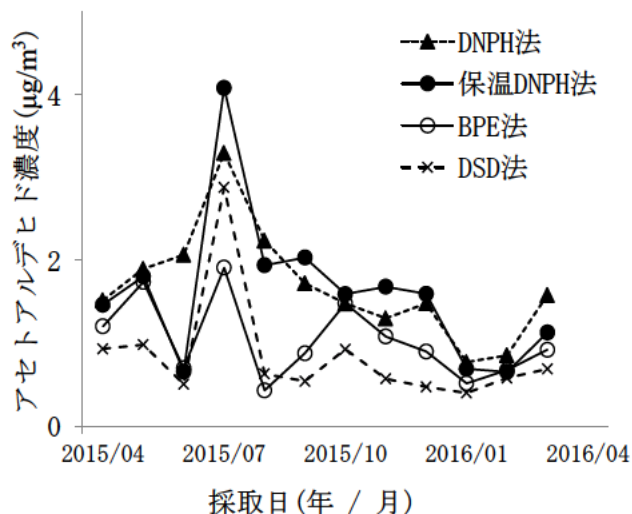


図11 各サンプリング方法におけるアセトアルデヒド濃度の変化

表8 アセトアルデヒドの各サンプリング方法における採取濃度間の相関係数

	DNP法	保温DNP法	BPE法
DNP法	-		
保温DNP法	0.67	-	
BPE法	0.26	0.45	-
DSD法	0.61	0.75	0.57

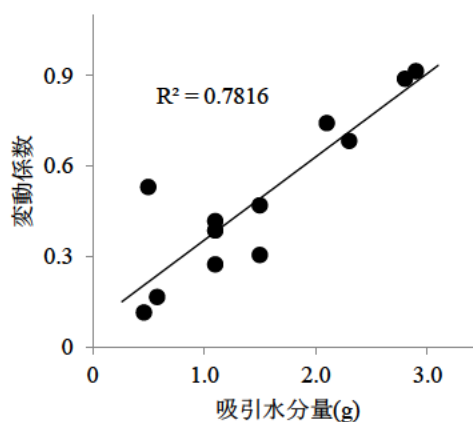


図12 吸引水分量と各サンプリング方法間の採取濃度の変動係数との関係

定濃度は低い傾向であったが、他のサンプリング方法との測定結果の差は小さかった。

2. サンプリング法の違いによる 2015 年度の結果(2015 年度中に、1 回/月の割合で環境大気のサンプリングを 12 回行った測定結果について)。

1) ホルムアルデヒド

表 5 に採取期間、期間中の平均気温・湿度、平均気温と平均湿度から算出した 144L 吸引した時の吸引水分量および各サンプリング方法におけるホルムアルデヒド濃度を示した。また、図 7 にサンプリング方法の違いによるホルムアルデヒドの測定濃度の相関を示し、表 6 に各サンプリング方法における測定濃度間の相関係数を示した。その結果、4 種類の各サンプリング方法による測定濃度には相関があったが、表 2 に示した 3 月の各サンプリング方法間における測定濃度の相関係数よりも低かった。図 8 に、4 種類のサンプリング方法の経月変化を示した。その結果、ホルムアルデヒド濃度の低い冬期～春期にかけては、各サンプリング法による測定結果の差は小さかった。逆に、濃度の高い夏期は、各サンプリング法による測定結果の差は大きくなった。この原因は、図 9 に示した、吸引水分量と 4 つのサンプリング方法の測定結果の変動係数の相関から、大気中の水分量が多くなる夏期は測定濃度の差が大きくなるためと推察された。

2) アセトアルデヒド

表 7 に採取期間、期間中の平均気温・湿度、平均気温と平均湿度から算出した 144L 吸引した時の吸引水分量および各サンプリング方法におけるアセトアルデヒド濃度を示した。また、図 10 にサンプリング方法の違いによるアセトアルデヒド濃度の相関を示し、表 8 に各サンプリング方法における測定濃度間の相関係数を示した。その結果、4 種類のサンプリング方法による測定濃度には相関があったが、表 4 に示した 3 月のサンプリング方法間の測定濃度の相関係数よりも低かった。その結果、4 種類の各サンプリング方法には相関があるが、DNPH 法と BPE 法間は 0.26 と相関係数が低かった。図 8 に、4 種類のサンプリング方法の経月変化を示した。その結果、ホルムアルデヒドと同様冬期に濃度が低く、夏期に濃度が高い傾向があったが、各サンプリング方法によるバラツキが大きかった。この原因は、図 12 に示した、吸引水分量と 4 つのサンプリング方法の測定結果の変動係数の相関が非常に高く、大気中の水分量が多くなるに従って測定濃度の差が大きくなると推察された。

まとめ

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのサンプリングについて、4 種類のサンプリング方法について 2 期間について測定および検討を行った結果、次の知見が得られた。

1. 2015 年 3 月 11 日 ～ 4 月 2 日の期間中にサンプリングを行った結果、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも各サンプリング方法での測定濃度の相関係数は高かった。
2. 2015 年 3 月 11 日 ～ 4 月 2 日の期間の濃度変化の比較を行ったところアセトアルデヒドについては、DSD 法以外のサンプリング方法では似かよった挙動を示したが、DSD 法では低い傾向にあった。
3. 2015 年 3 月 11 日 ～ 4 月 2 日の期間の 4 種類のサンプリング方法の測定濃度の標準偏差と吸引水分量の関係から、湿度が高くなると 4 種類のサンプリング方法の違いによる測定濃度に差が生じると考えられた。
4. 2015 年度の期間中にサンプリングを行った結果、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも各サンプリング方法間での相関があったが、短い期間で行った 2015 年 3 月 11 日 ～ 4 月 2 日に比べて低かった。
5. 2015 年度の期間の経月変化の比較を行ったところホルムアルデヒド濃度の低い冬期～春期にかけては、各サンプリング方法による測定結果の差は小さかった。逆に、濃度の高い夏期は、各サンプリング方法の違いによる測定濃度の差は大きかった。アセトアルデヒドについても、ホルムアルデヒドと同様冬期に濃度が低く、夏期に濃度が高い傾向があり各サンプリング方法の違いによる差も大きかった。
6. 2015 年度の期間の各サンプリング方法による測定濃度の標準偏差と吸引水分量の関係では、短い期間で行った 2015 年 3 月 11 日 ～ 4 月 2 日に比べてホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも強い相関があった。そのため年間を通した結果では、夏期の湿度の高い時期にはサンプリング方法の違いによる測定濃度に差が大きくなることがわかった。
7. ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも各サンプリング方法によっては吸引水分等の影響により測定濃度に差が生じることがわかった。DNPH 法と保温 DNPH 法を比べて見るとアセトアルデヒドの 6 月の結果以外は保温 DNPH 法が DHPH 法に比べて高い傾向にあるのは、保温 DNPH がサンプリング時の湿度の影響を排除出来ていると考えられた。
8. DNPH 法を使用したサンプリング方法の大気濃度と比べて、ホルムアルデヒドは BPE 法と

DSD 法についても同程度の傾向を示した。アセトアルデヒドについては、BPE 法は同程度であったが、DSD 法は若干低い傾向を示した。

本報告は、第 56 回大気環境学会年会で発表した内容²⁾の一部に 2015 年度の測定結果を追加してまとめたものである。

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) 佐来栄治，寺本佳宏，岩崎誠二，西中隆道：ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのサンプリングについて，第 56 回大気環境学会年会講演要旨集 p263 (2015.9.15-17 東京都新宿区)。