

大気中アルデヒド類の測定について

Measurement of Aldehydes in Air

鈴木 佳代子 西原 幸一 合田 順一
Kayoko SUZUKI Kouichi NISHIHARA Junichi GOUDA

はじめに

平成8年5月に大気汚染防止法の一部が改正され、有害大気汚染物質モニタリング調査が優先取組物質22物質について実施されることになった。

本県でも平成9年10月よりモニタリング調査を実施しているところであるが、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの測定において、環境庁のマニュアル¹⁾通りでは、高温多湿時のサンプリングが難しく、測定不能になることもあった。

他県でも同様に高温多湿時のサンプリングには苦慮しており、ラバーヒータを使用するなど様々な方法が検討されているところである。

また、環境庁の化学物質分析法開発調査報告書²⁾では、クロトンアルデヒドのサンプリング方法として、オゾンスクラバーを2本並列に使用し、使い捨てカイロで加温しながら捕集する方法が示されている。

しかし、高温多湿時のサンプリング方法について検討した報告はまだあまりなされておらず、より多くの情報が求められている。

そこで、夏期の高温多湿時に、オゾンスクラバーをラバーヒータで加温しながらサンプリングする方法や、オゾンスクラバーを2本並列に使用する方法等について検討し、あわせて測定用カラムについても検討したのでその結果について報告する。

方 法

1. 試薬及び標準溶液の調製

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの各DNPH誘導体については東京化成(株)製を用い、これらを酢酸エチルで希釈して標準溶液とした。

アセトニトリルは関東化学の高速液体クロマトグラフ用、酢酸エチルは、和光純薬工業製の残留農薬試験用300、硫酸ナトリウム(無水)は和光純薬工業製のPC

B・フタル酸エステル試験用、内部標準物質のジフェニルアミンは和光純薬工業製特級を用いた。

2. 試料採取及び試験液の調製

試料は、高温多湿の時期(平成10年6月~8月)及び冬期(平成10年1月)に採取した。

オゾンスクラバー、捕集管(Waters社製、Sep-Pak DNP-H-Silicaカートリッジ)、ポンプ、ガスメータの順に接続し、0.1ℓ/分の流速で24時間捕集した。

オゾンスクラバーは1本、2本並列、2本直列と使用しないの4通りの方法で採取し、ラバーヒータをオゾンスクラバーの上に巻き付けて加温しながら採取する場合と、ラバーヒータを使用しない場合の2通りの方法で採取した。

試料を採取した捕集管の上部に、アセトニトリル5mlを入れた液体用シリンジを、下端に強カチオン交換樹脂管(東ソー(株)製、TOYOPAK IC SP-M)を接続し、アセトニトリルを捕集管に流し、ゆっくりと共栓付試験管に溶出する。溶出液に硫酸ナトリウムを少量加えて脱水した後、窒素を吹き付けてアセトニトリルを揮散させ、酢酸エチル1mlに溶解し、内部標準物質(100μg/ml, 80μℓ)を加えて試験液とした。¹⁾

3. GC分析条件

装置	: 島津GC-14A (FTD)
カラム	: ULTRA #1 (Crosslinked Methyl Siloxane) 0.32mm I.D. × 25m × 0.17μm
カラム温度	: 50°C(1分)-24°C/分-194°C- 3°C/分-250°C
注入口温度	: 250°C
検出器温度	: 250°C
キャリアーガス	: He 35ml/分

結果および考察

1. 測定用カラムの検討

悪臭アルデヒド類の測定に使用している2,4-DNP Hカラムと無極性カラムであるULTRA#1を使用して、大気中のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを測定した結果、2,4-DNP Hカラムではホルムアルデヒドが高めに出了た。

ULTRA#1では、サンプルを測定したとき、ホルムアルデヒドの直前に2,4-DNP H由来の2,4-ジニトロアニリンと思われるピークが出ることから、2,4-DNP Hカラムではホルムアルデヒドとこのピークが重なっている可能性がある。

そこで、以後の分析にはULTRA#1を使用することにした。

2,4-DNP Hカラム及びULTRA#1による試料のクロマトグラムを図1に示す。ULTRA#1を使用したときの検量線を図2に示す。

2. サンプリング方法の検討

オゾンスクラバーは、DNP H誘導体のオゾンによる分解を防止するために必要であり、これをつけたことによる捕集効率の低下もほとんど認められないことが確認されている。³⁾

また、夏期の多湿時には、サンプリング中にオゾンスクラバーや捕集管内で水分の凝縮が生じ、捕集を妨害することがあり、この場合は捕集管全体を露点以上に加温することにより対処できるとしている。³⁾

鈴木ら⁴⁾は、高湿度時に、アルデヒドのヨウ素付加イオンを観測しており、このことから捕集管中のアルデヒド2,4-DNP H体が湿度によって元のアルデヒドに分解されていることが示唆されると報告している。

そこで、オゾンスクラバーをラバーヒーターで加温した場合と加温しない場合を比較してみたところ、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに加温した方が高かった。

これは、湿度の低い1月も、高温多湿である7月も同様の結果であった。(表1, 図3)

化学物質分析法開発調査報告書²⁾では、クロトンアルデヒドのサンプリングの際、オゾンスクラバーを並列に2本つなぎ、使い捨てカイロで加温しながら行うようになっている。

これは、夏場や梅雨の時期に水分によるヨウ化カリウ

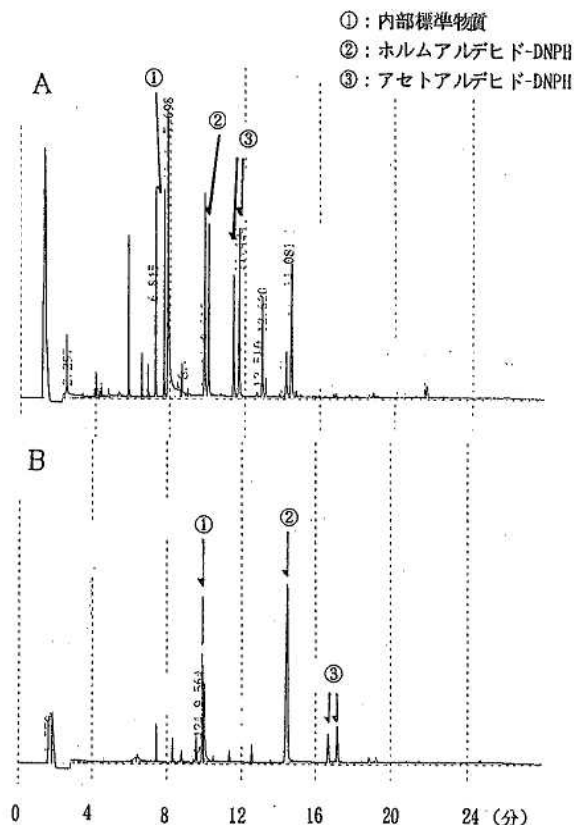


図1 アルデヒド類のクロマトグラム

GC分析条件

- A. カラム : ULTRA#1
0.32mm I. D. × 25m × 0.17μm
カラム温度 : 50°C(1分)-24°C/分-194°C-3°C/分-250°C
注入口温度 : 250°C
検出器温度 : 250°C
キャリアガス : He 35ml/分
- B. カラム : 2,4-DNP H
0.25mm I. D. × 25m × 0.25μm
カラム温度 : 50°C(1分)-24°C/分-194°C-3°C/分-250°C
注入口温度 : 250°C
検出器温度 : 250°C
キャリアガス : He 35ml/分

- ◆ : ホルムアルデヒド-DNP H
▲ : アセトアルデヒド-DNP H

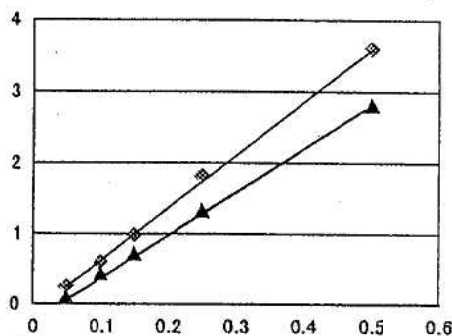


図2 検量線

横軸 : 内部標準物質に対する注入量の比
縦軸 : ピーク面積の比

表1 アルデヒド捕集時のラバーヒータの効果

	採取日	天候	気温 (°C)	捕集量 (ℓ)	ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ヒータ有り	H10.1.20~21	晴れのち曇り	7.7	194.5	4.0	11.0
ヒータ無し				174.5	ND	2.3
ヒータ有り	H10.7.7~8	曇り時々晴れ	32.3	159.8	ND	1.3
ヒータ無し				157.3	ND	ND

表2 アルデヒド捕集時のオゾンスクラバー 2本並列の効果

	採取日	天候	気温 (°C)	捕集量 (ℓ)	ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ヒータ+オゾンスクラバー 1本	H10.6.16~17	曇りのち晴れ	27.5	250.5	ND	0.3
ヒータ+オゾンスクラバー 2本並列				168.5	2.0	4.2
ヒータ+オゾンスクラバー 1本	H10.7.8~9	曇り時々晴れ	33.6	195.6	0.2	4.6
ヒータ+オゾンスクラバー 2本並列				170.8	7.1	5.6
ヒータ+オゾンスクラバー 2本直列				165.2	1.9	4.2
ヒータ無し オゾンスクラバー無し	H10.8.18~19	曇り時々晴れ	32.9	128.6	9.8	6.5
ヒータ+オゾンスクラバー 1本				190.3	10.3	6.7
ヒータ+オゾンスクラバー 2本並列				197.1	10.7	6.1
ヒータ+オゾンスクラバー 1本	H10.8.19~20	曇り時々雨	33.4	201.9	8.1	4.2
ヒータ+オゾンスクラバー 2本並列				207.2	9.7	4.1

ムの溶解のため、オゾンスクラバー上でアルデヒドの損失を招くためと説明されている。²⁾

そこで、オゾンスクラバーを1本、2本並列、2本直列で使用しラバーヒータで加温したところ、2本並列に使用した場合のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが高くなった。(表2、図4)

オゾンスクラバーを2本並列にしたときと1本のときではほぼ同じ程度のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが出たこともあったが、概ね1本のときより2本並列のときの方が高かった。

オゾンスクラバー2本並列に使用した場合の連続4日間のホルムアルデヒドは9.7~12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アセトアルデヒドは4.0~6.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ でほぼ一定していた。(表3)

オゾンスクラバー1本とラバーヒータを使用した場合、高温多湿の時期には捕集管が黄色から赤褐色になることがしばしばあり、測定ができないこともあったが、オゾンスクラバーを2本並列にしたときに捕集管が赤褐色になることはなかった。

これらのことから、オゾンスクラバーを2本並列にし

てラバーヒータで加温しながら捕集する方法は高温多湿の時期にも有効であることがわかった。

2本並列にするかわりに、流量を下げることで同様の結果が得られるかもしれないと考えたが、捕集量が下がる感度に影響することから、今後の検討課題とした。

また、表4に示すように、ラバーヒータで加温しないで、除湿管(過塩素酸マグネシウム)を使用したときと、ラバーヒータとオゾンスクラバー1本を使用した場合では除湿管を使用した方が高く、特にホルムアルデヒドはかなり高く出た。この結果から、除湿管によるアルデヒドの分解や吸着はほとんどないのではないかと思われた。

しかし、鈴木ら⁴⁾の報告によると、分子量の大きい脂肪族アルデヒドやその他の有機化合物が捕集時に分解して、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを生成する可能性があることが指摘されている。

また、泉川ら⁵⁾はエステル類が捕集中に除湿管で吸着あるいは分解されていることを報告しており、除湿管の使用についてはさらに検討が必要であると思われる。

大気中のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのような低級アルデヒドは、燃焼などの人為発生源から一次排出されるものと、炭化水素の光化学反応により二次生成するものがある⁶⁾ことが知られている。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも日中は光化学反応により生成するため高い値を示すが、夜間は低く、オキシダント濃度と高い相関関係があることが報告⁷⁾されている。

今後はオキシダント濃度との関係も考慮しながらサンプリング方法を検討したいと考えている。

ま と め

1. ULTRA#1カラムでは、ホルムアルデヒドの直前に2,4-DNPH由来の2,4-ジニトロアニリンと思われるピークが出るが、2,4-DNPHカラムではホルムアルデヒドとこのピークが重なっている可能性があるため、ULTRA#1を使用することにした。
2. オゾンスクラバーをラバーヒータで加温しながら捕集する方法は高温多湿時に有効であると思われた。
3. オゾンスクラバーを2本並列に使用した方がよい結果が得られる可能性が高いが、まだ今回の結果だけでは充分とは言えずさらに検討が必要である。

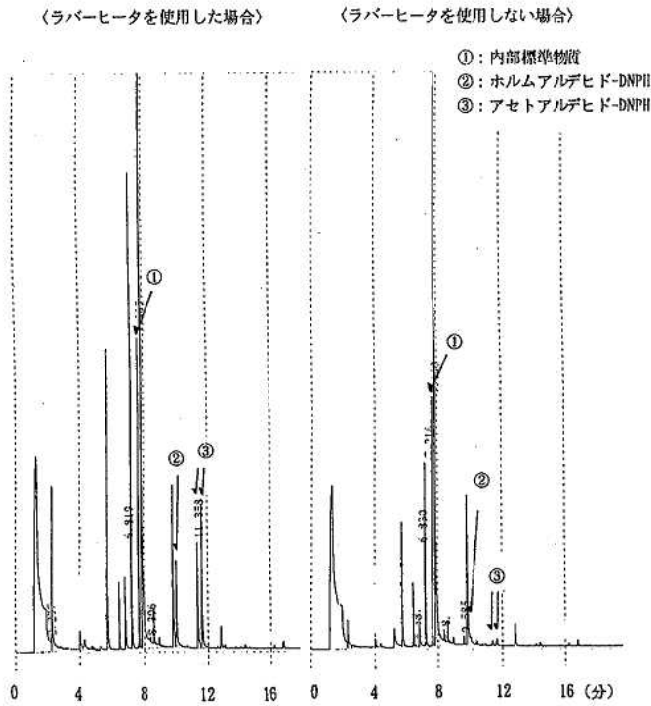


図3 サンプルング方法の検討(1)
(ラバーヒータを使用した場合と使用しない場合)

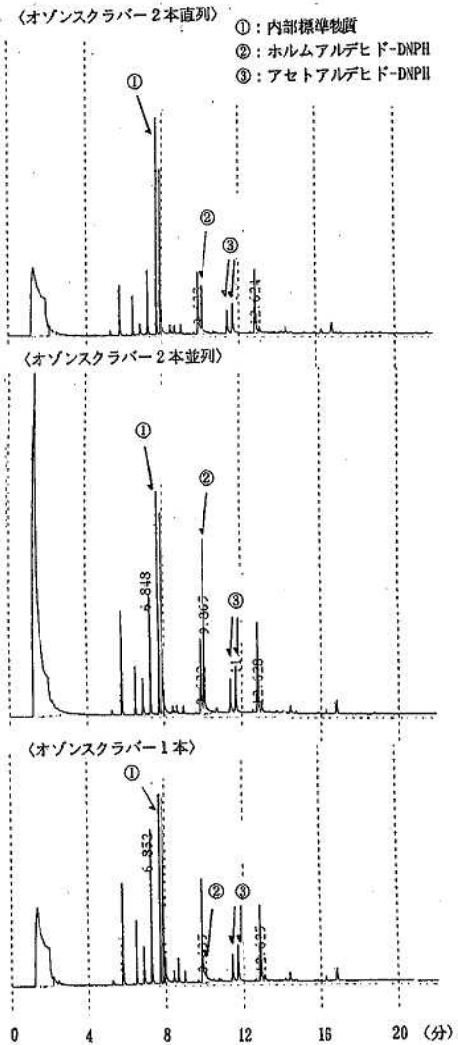


図4 サンプルング方法の検討(2)
(オゾンスクラバー1本, 2本並列,
2本直列に使用した場合)

表3 オゾンスクラバー2本並列時の測定結果

採取日	天候	気温 (°C)	捕集量 (ℓ)	ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H10.8.18~19	曇り時々 晴れ	32.9	197.1	10.7	6.1
H10.8.19~20	曇り時々 雨	33.4	207.2	9.7	4.1
H10.8.20~21	晴れ	33.9	203.6	12.4	4.4
H10.8.21~22	曇り時々 晴れ	33.2	168.5	10.4	4.0

表4 アルデヒド捕集時の除湿管の効果

	採取日	天候	気温 (°C)	捕集量 (ℓ)	ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	アセトアルデヒド ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ヒータ無し 除湿管+オゾン スクラバー1本	H10.8.13~14	晴れのち 雨	32.1	122.0	18.9	4.5
ヒータ +オゾンスクラバー 1本				163.0	5.4	2.1

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) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, 316(1997)
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課監修：有害大気汚染物質測定の実際(1997)
- 4) 鈴木 茂, 大嶋道孝：第7回環境化学討論会要旨集, 248(1998)
- 5) 泉川碩雄, 星 純也：全国公害研会誌, 23(2), 66(1998)
- 6) 薩摩林光, 栗田秀實, 植田洋匡：長野県衛生公害研究所研究報告, 18, 85(1995)
- 7) 千葉県環境研究所年報, 28, 44(1996)