

大気中アルデヒド類の測定について (第2報)

— アルデヒド濃度と大気中水蒸気量との関係 —

Measurement of Aldehydes in the Atmosphere (II)

— The Relation between Concentration of Aldehydes
and the Quantity of Water Vapor in the Air —

鈴木 佳代子

西原 幸一

合田 順一

Kayoko SUZUKI

Kouichi NISHIHARA

Junichi GOUDA

はじめに

方 法

平成9年10月より、有害大気汚染物質モニタリング調査の一項目として、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの測定を毎月1回実施しているが、高温多湿時に捕集管が赤褐色に変色したり、2本目の捕集管に破過することがあるなど問題点が多い。

前報¹⁾では、高温多湿時に、オゾンスクラバーをヒーターで加温しながら捕集する方法が有効であること、オゾンスクラバーを2本並列に使用するとよい結果が得られること等を報告した。平成10年2月より、オゾンスクラバーをヒーターで加温しながら捕集する方法で実際のサンプリングを行っているが、この方法でも捕集管が赤褐色になり測定不能になることがあり、充分効果がある方法とは言えない。

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、ラバーヒーターを使用するなど様々な方法が検討されているが、まだ充分な効果のある方法は開発されておらず、サンプリング時に大きく影響すると考えられる気温や湿度との関係についての報告もまだあまり出されていない。

そこで、今回は気温、湿度及びそれらから算出される大気中水蒸気量とホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの濃度との関係について検討することにした。

また、アルデヒド濃度は日中高く、夜間低くなるというようにオゾン濃度と同様の挙動を示し、オキシダント濃度と高い相関関係にあることが報告されている²⁾ことから、アルデヒド濃度とオキシダント濃度との関係についても検討したのでその結果について報告する。

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PCB・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. 試料採取期間及び方法

試料は、平成10年2月～平成11年3月まで、月1回、坂出市役所局、丸亀市役所局、直島町役場局、瀬居島局の4地点で計14回採取した。

オゾンスクラバー、捕集管(Waters社製、Sep-Pak DNPH-Silicaカートリッジ)、ポンプ、ガスメータの順に接続し、ラバーヒーターをオゾンスクラバーの上に巻き付けて加温しながら、0.1ℓ/分の流速で24時間捕集し、環境庁のマニュアル⁴⁾に準拠してGC-FTDにより測定した。

気温及び湿度は、坂出市役所局、丸亀市役所局、瀬居島局については坂出市役所局の常時監視データを、直島町役場局については環境研究センターの常時監視データを用い、10時から翌日の9時までの気温及び湿度の平均値を気温及び湿度とした。大気中の水蒸気量は、気温及び湿度から算出⁵⁾した。

オキシダント濃度は、坂出市役所局、丸亀市役所局、直島町役場局についてはそれぞれの常時監視データを用い、10時から翌日の9時までの平均値をオキシダント濃度とした。

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 × 0.17 μm
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. 大気中水蒸気量とアルデヒド濃度

図1に示すように、大気中水蒸気量が多くなるとホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度も高くなる傾向が見られた。

高温多湿時にときどき捕集管が黄色から赤褐色に変色することがあったので、これをグラフ上に示してみると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに、水蒸気量が15g/m³以上のときに集中していた。水蒸気量が15g/m³以上でアセトアルデヒド濃度10 μg/m³以上のものは全て赤褐色に変色していた。

また、赤褐色に変色したものは、2本連結した捕集管の後側にもアルデヒドが出たものが多かった。水蒸気量が15g/m³以上のとき、2本目に破過していたにもかかわらず、赤褐色に変色していなかったのは直島町役場局だけであった。直島町役場局はこれまでに赤褐色になったことが一度もなかったが、その理由はよくわからない。

2. 気温とアルデヒド濃度

図2に示すように、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに、気温が高くなると濃度も高くなる傾向が見られた。捕集管が赤褐色に変色したのは気温が20°C以上のときに集中していた。

また、7~8°Cという低い気温で破過したことがあったが、このときは湿度が90%を超えていた。

3. 湿度とアルデヒド濃度

湿度とホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの濃度にはあまり関係が見られなかった。(図3)

これまでの結果から、捕集管が赤褐色になったのは気温20°C以上、湿度79%以上(このときの水蒸気量を計算すると約14g/m³)のときに限られており、破過したときもほぼ一致することがわかった。

捕集管が赤褐色になったときのアセトアルデヒド濃度はND~26.8 μg/m³、平均13.4 μg/m³であり、赤褐色にならなかったときはND~9.9 μg/m³、平均2.4 μg/m³で、赤褐色になったときの方が数値の幅が広く平均値も高かった。

捕集時に、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分解されてホルムアルデヒドやアセトアルデヒドが生成する可能性があるという報告⁶⁾もあることから、捕集管が赤褐色に変色したときは、捕集管の中でアルデヒドの分解や生成が起きている可能性がある。

このことから、捕集管が赤褐色に変色したときは、アルデヒド濃度が正確に測定できていない可能性があると思われる。

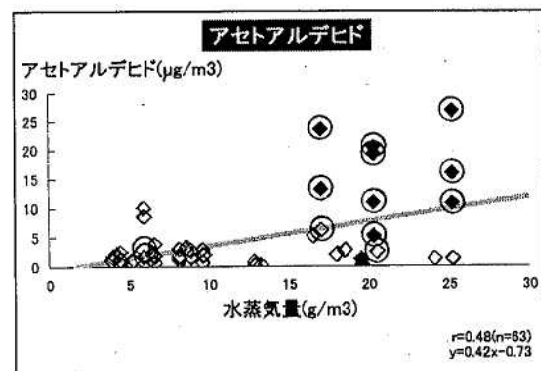
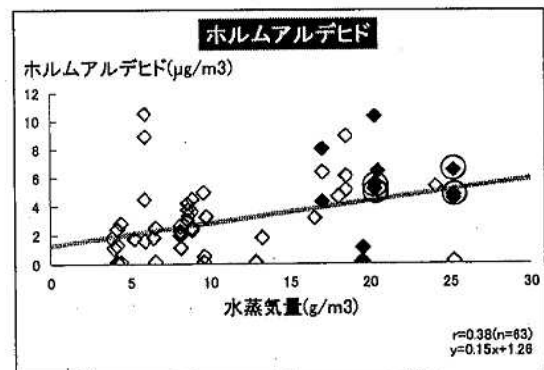


図1 大気中水蒸気量とアルデヒド濃度

◆ : 捕集管が赤褐色になったもの
○ : 破過したもの

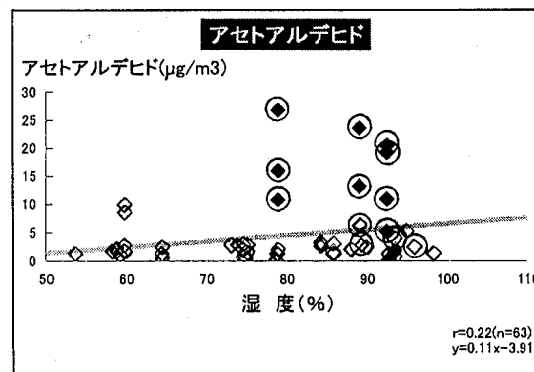
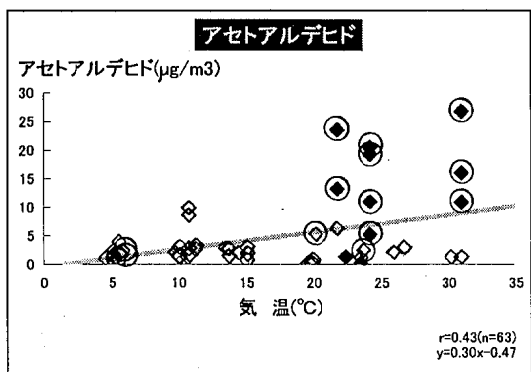
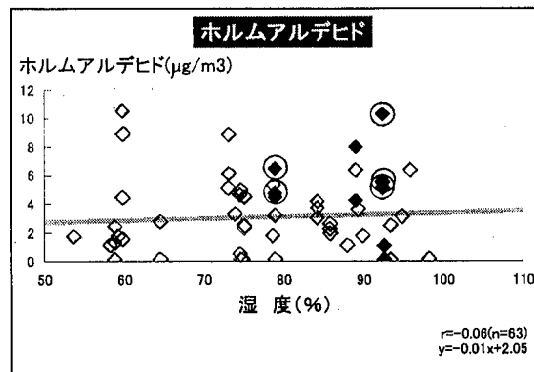
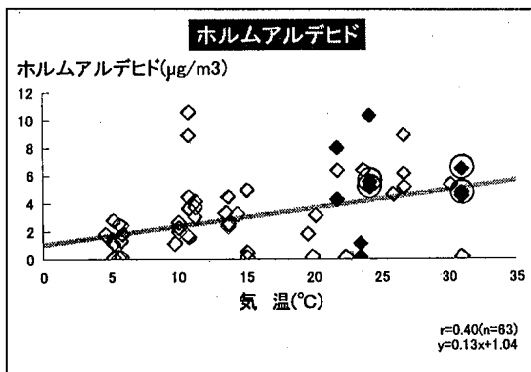


図2 気温とアルデヒド濃度

◆：捕集管が赤褐色になったもの
○：破過したもの

図3 湿度とアルデヒド濃度

◆：捕集管が赤褐色になったもの
○：破過したもの

4. オキシダント濃度とアルデヒド濃度

図4-1に示すように、オキシダント濃度とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度にはあまり関係が見られなかった。

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³⁾、オキシダント濃度と高い相関関係にあるということが報告²⁾されているが、今回の結果とは一致しなかった。

捕集管が赤褐色に変色したのは、オキシダント濃度が10~20ppbのときに集中していた。

図4-1、図4-2に示すように、捕集管が赤褐色に変色したのはすべて、気温20℃以上、湿度79%以上のときであった。

5. サンプルング時における大気中水分の影響

サンプルング時と同様に、加温したオゾンスクラバーと捕集管を連結し、オゾンスクラバーに水分を含ませてから空気を通すと、オゾンスクラバーの中のヨウ化カリウムが黄色に変色し、それが捕集管に入って中のDNPHが赤褐色に変色する現象が認められたことから、捕集管が

赤褐色に変色するのは水分によるものと考えられる。

このため、高温多湿時のサンプルングでは、オゾンスクラバー中のヨウ化カリウムが捕集管に流入しないように注意する必要がある。雨天時のサンプルングを避けるか、あるいは除湿管等で水分がオゾンスクラバーに多量に入らないようにする等の対策が必要であると思われる。

捕集管及びオゾンスクラバーを外気温に対して常に+10℃~15℃に加温し、捕集管の前に予熱管を設けて空気の加温を行う装置を用いて、雨天時に24時間捕集したとき、通気速度の低下もなく、捕集管2本目以降への破過もなかったという報告⁷⁾もあり、高温多湿時にも有効なサンプルング方法についてさらに検討が必要である。

また、DNPHのかわりにPFBOA (0-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン) を用いて室内空気中のアルデヒド類を測定し、DNPH法と同等の結果が得られたという報告⁸⁾もあることから、この方法が高温多湿時の環境大気中のアルデヒド測定にも適用できるかどうかについても検討してみたい。

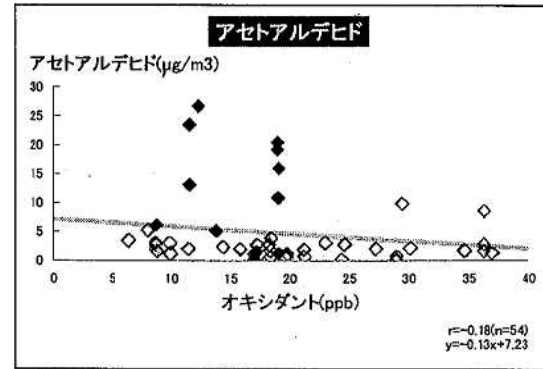
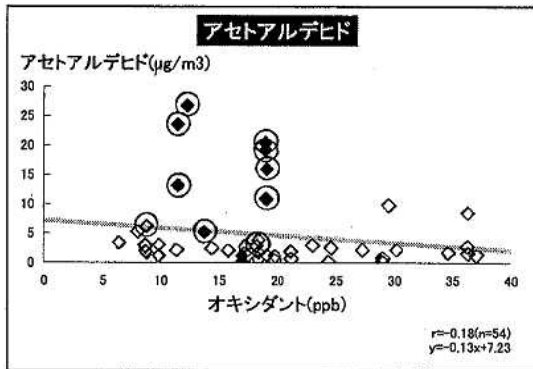
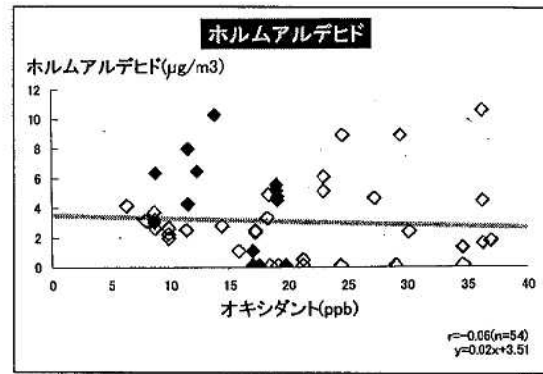
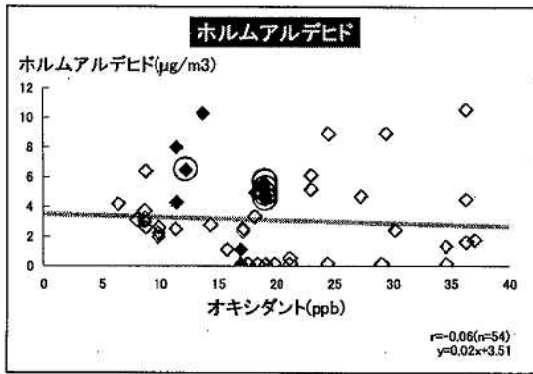


図 4-1 オキシダント濃度とアルデヒド濃度

- ◆ : 捕集管が赤褐色になったもの
- : 破過したものの

図 4-2 オキシダント濃度とアルデヒド濃度

- ◆ : 平均気温20℃以上, 平均湿度79%以上のもの

ま と め

1. 大気中水蒸気量が多くなると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度も高くなる傾向が見られた。
2. 捕集管が赤褐色に変色したのは気温20℃以上、湿度79%以上、水蒸気量が15g/m³以上のときに集中しており、破過したときともほぼ一致していた。
3. 捕集管が赤褐色に変色したときは、アルデヒド濃度が正確に測定できていない可能性がある。
4. オキシダント濃度との間にはあまり関係が認められなかった。また、捕集管が赤褐色になったのはオキシダント濃度が10~20ppbのときに集中していた。

文 献

- 1) 鈴木佳代子, 西原幸一, 合田順一: 香川県環境研究センター所報, 22, 67 (1997)
- 2) 千葉県環境研究所年報, 28, 44 (1996)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) (社)日本化学会編: 化学便覧 基礎編, 559 (1966)
- 6) 鈴木 茂, 大嶋道孝: 第7回環境化学討論会要旨集, 248 (1998)
- 7) 海福雄一郎, 大塚俊雄, 他: 第40回大気環境学会年会講演要旨集, 350 (1999)
- 8) 播本孝史, 広瀬紳二, 森 康明: 第8回環境化学討論会講演要旨集, 320 (1999)