

有害大気汚染物質監視調査に係るアルデヒド類の 二重測定誤差の検証について

徳永友貴 清水友樹 紺田明宏 宇野克之*¹ 平山和子 泉喜子 二宮千秋

Keywords : acetaldehyde, formaldehyde, Double measurement, Hazardous air pollutants

有害大気汚染物質監視調査として実施している大気環境中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド(以下、アルデヒド類)の測定においては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、二重測定として毎月調査地点ごとに同じ採取装置2台を用いて同一条件で採取した2試料について同様に分析し、両者の差(以下、二重測定誤差)が30%以下であることを確認している。令和元年度においては、アルデヒド類の二重測定誤差が30%を超過し、再度試料採取及び分析を行う事例が頻出したため、分析方法及び採取方法について検討を行った。分析方法については、分析装置及び保存環境下による影響を、採取方法については、試料輸送時における影響、採取装置の流量及び採取場所の影響を検証したところ、分析方法については問題がなかったが、採取方法については、採取装置のリークの他、アルデヒド類の試料採取と同時に実施している他の有害大気汚染物質の捕集装置が、アルデヒド類の二重測定誤差に影響を及ぼしていることが認められた。そこで、採取装置のリーク対策を改善し、アルデヒド類の試料採取場所と他の捕集装置との距離を広げることでアルデヒド類の二重測定誤差は30%以下となった。

はじめに

愛媛県では、有害大気汚染物質監視調査として県下2地点で毎月アルデヒド類の試料採取及び分析を実施している。試料採取及び分析法については、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル¹⁾(以下、マニュアル)に準じ、固相捕集-高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC)法を採用している。また、アルデヒド類の測定においては、試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、二重測定誤差が30%以下であることを確認している。令和元年度の調査においては、二重測定誤差が30%を超過し、再度試料採取及び分析を行う事例が頻出した(図1)。

そこで、分析方法及び採取方法に起因する二重測定誤差について検討を行ったので報告する。

材料と方法

1 分析試料の採取方法

(1) 調査地点

新居浜市(県東予・子ども女性支援センター)及び宇和島市(県南予地方局)の2地点。

(2) 調査期間

平成31年4月~令和3年3月の測定結果を用いた。

(3) 器具及び採取装置

ア 捕集管

プレセップ-C DNP(富士フィルム和光純薬製):2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下、DNP)含浸シリカゲルが充填されたもの。大気中のアルデヒド類をDNP誘導体として捕集する。

イ オゾンスクラバ

プレセップ(R)-Cオゾンスクラバ(富士フィルム和光純薬製):アルデヒド類が、大気中のオゾンと反応し、分解されるのを防ぐ。ヨウ化カリウムが充填されている。

ウ 捕集管加温装置

GHT-1(ガステック製):ヨウ化カリウムには潮解性があり、採取時の降雨等による大気中の水が凝縮することによって、ヨウ化カリウムがオゾンスクラバから溶出すること等を防ぐため、オゾンスクラバ及び捕集管を気温よりやや高め

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

*1 愛媛県中予地方局総務県民課

に加温する。

エ シリカゲルトラップ

ポンプへの大気中水分の流入を防ぐ。

オ ポンプ

MP-Σ 30N(柴田科学製) : 定流量及び積算流量測定機能が内蔵されたもの。

カ マスフローメーター

8300(コフロック製) : 瞬時流量を測定可能。

(4) 方法

捕集管, オゾンスクラバ, 捕集管加温装置, シリカゲルトラップ及びポンプを図2のとおり接続し, 捕集管及びオゾンスクラバは捕集管加温装置内に挿入した. 流量は, ポンプを用いて0.1 L/minとなるよう設定し, 同時に同じ採取装置2台(No.1, No2)を用いて, 同一条件で24時間採取を行った. 試料採取終了後, 捕集管を密栓し, 輸送した後, 試験溶液調製まで冷蔵庫内で保管した. また, 試料採取を除いて試料採取用捕集管と同様に取り扱った捕集管をトラベルブランク試験用とした.

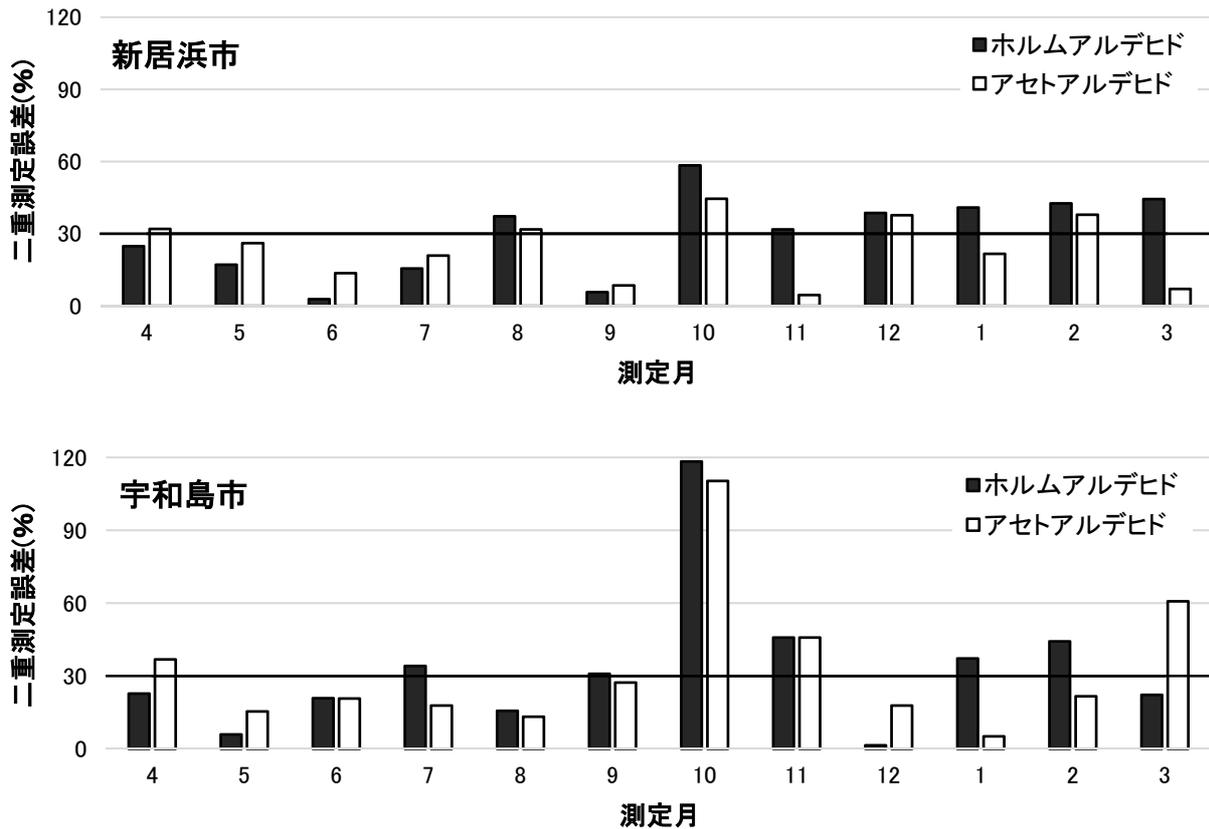


図1 令和元年度におけるアルデヒド類の二重測定誤差

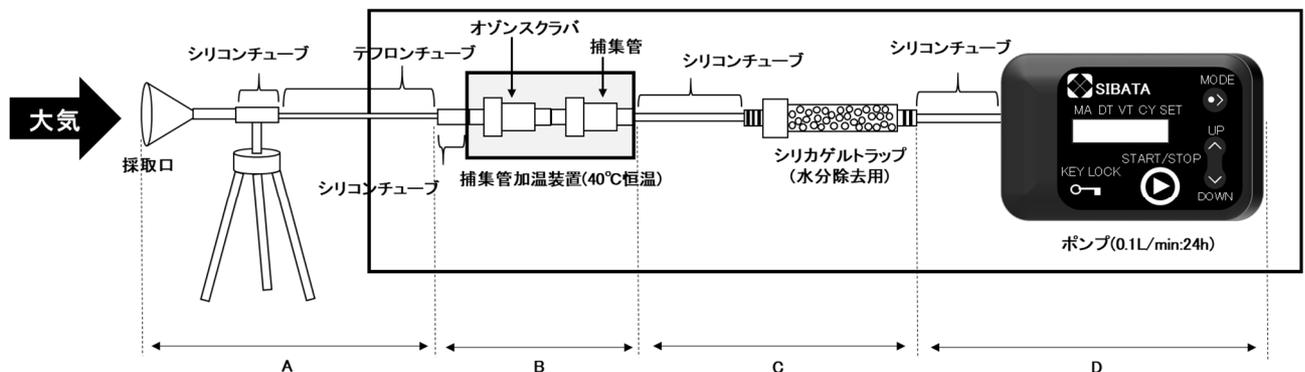


図2 採取装置図

2 分析方法

(1) HPLC分析装置

検出器:L-2455 (HITACHI製)
 カラムオープン:L-2350 (HITACHI製)
 オートサンプラー:L-2200 (HITACHI製)
 ポンプ:L-2100 (HITACHI製)

(2) 標準品及び試薬

標準品:16種アルデヒド-DNPH混合標準溶液(富士フィルム和光純薬製)

試薬:アセトニトリルHPLC用(富士フィルム和光純薬製)

(3) 標準溶液の調製

標準品をアセトニトリルに溶解し、1 µg/mLの標準原液とした。さらに、標準原液をアセトニトリルで段階希釈し、標準溶液(0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 µg/mL)として検量線を作成した。

(4) 試験溶液の調製

捕集管からアルデヒド類のDNPH誘導体を溶出させ、HPLC試験溶液とした(図3)。また、翌日以降に分析する場合には、分析時までフラスコ内で冷凍庫にて保存した。

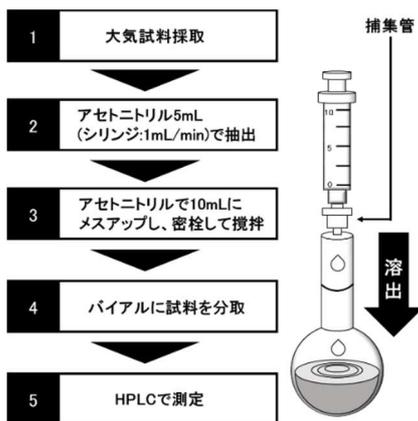


図3 試験溶液の調製

(5) 分析条件

HPLCの分析条件は、表1に示す。

3 二重測定誤差の算出方法

二重測定誤差は、採取装置2台(No.1, No.2)を用いて採取し、得られた大気中の各アルデヒド類濃度(C1, C2)から次式にて算出した。

$$\text{二重測定誤差 (\%)} = \frac{|C1-C2|}{((C1+C2)/2)} \times 100$$

C1:No.1採取装置で得た

大気中の各アルデヒド類の濃度(µg/m³)

C2:No.2採取装置で得た

大気中の各アルデヒド類の濃度(µg/m³)

表1 HPLC 分析条件

分析カラム	Inertsil ODS-3 ジーエルサイエンス製 (4.6mm×150mm, 5µm)
カラム温度	40℃
流速	1mL/min
注入量	20µL
移動相	アセトニトリル:水=60:40
検出波長	360nm

結果及び考察

1 分析方法の検討

(1) HPLC装置による影響

ア 感度変動

HPLC装置による感度変動を確認するため、検量線用標準溶液の中間濃度(0.04 µg/mL)を測定終了時に再度測定し、比較した。図4に令和元年度における分析時に実施した感度変動の結果を示す。いずれの月においても、

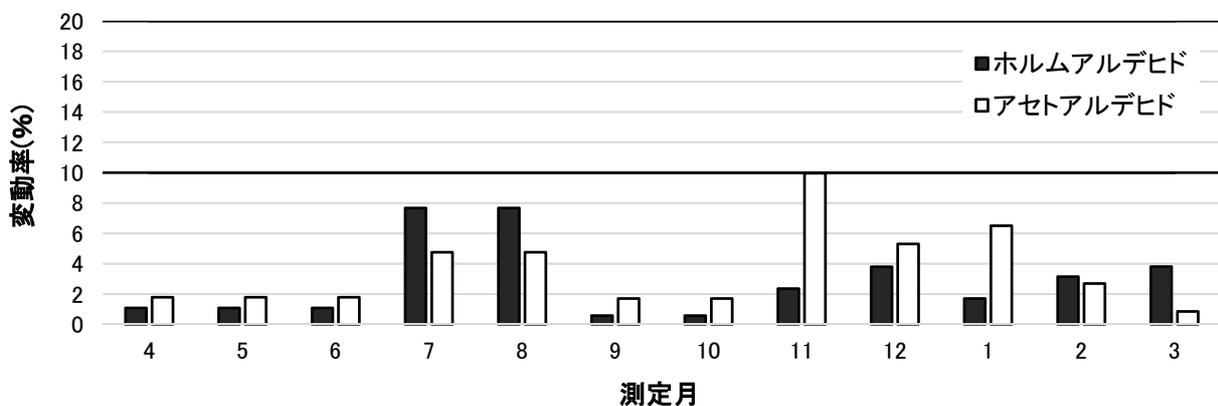


図4 令和元年度における HPLC 装置による感度変動

各アルデヒド類の感度変動は、10%以下であり、マニュアルで示されている20%以内(できるだけ10%以内)を満足していた。

イ メモリー効果

各アルデヒド類のメモリー効果を確認するため、検量線用標準溶液最高濃度(0.1 µg/mL)を測定した直後に、アセトニトリルのみ測定したところ、各アルデヒド類のピークは検出されなかった。

(2) 保存環境下による濃度変動

各アルデヒド類の保存環境下による濃度変動を確認するため、調製した試験溶液を即時バイアルに移し測定した場合とフラスコ内で冷凍庫にて約48時間保存した後、バイアルに移し測定した場合のアルデヒド類の濃度の変動率を比較した。各アルデヒド類の保存環境下による濃度変動は認められなかった。

2 採取方法の検討

(1) 輸送時の影響

試験室から採取地点までを往復する輸送中の影響を確認するため、トラベルブランク試料のアルデヒド類濃度を比較した。試験溶液は、試料採取用捕集管と同様に調製した。図5に令和元年度の結果を示す。いずれの測定月においても各地点でアルデヒド類は、目標定量下限値(ホルムアルデヒド;暫定値 0.8 µg/m³, アセトアルデヒド; 0.5 µg/m³)以下であり、輸送時による影響は認められな

った。

(2) 採取装置による影響

採取装置の流量を確認するため、採取装置の採取口にマスフローメーターを接続し、ポンプ設定流量(0.1 L/min)で吸気されているか検証したところ、採取装置2台ともに設定流量を満足していなかった。よって、ポンプ本体の吸気流量が設定流量を満足していないもしくは採取装置のリークが考えられた。そこで流量差の要因を検証するため、図2に示すとおり、採取装置2台をそれぞれA部(試料導入部)、B部(オゾンスクラバ、捕集管)、C部(シリカゲルトラップ)及びD部(ポンプ)に分け、D部の場合、A部とD部の場合、B部とD部の場合及びC部とD部の場合それぞれを接続した場合における先端からの吸気流量をマスフローメーターで測定し、確認した。その結果、D部の場合、A部とD部及びB部とD部を接続した場合には、2台ともにいずれの場合でも設定流量を満足していた。しかし、C部とD部を接続した場合においては、2台ともに設定流量を満足していなかったため、C部のシリカゲルトラップに起因するリークが考えられた。

(3) シリカゲルトラップによるリークの改善

シリカゲルトラップ内のシリカゲルは、採取ごとに交換を実施しており、交換時に開閉するキャップの締め付け具合の差によってリークが生じていると考えた。そこで、従来は、キャップの外側のみシールしていたが、キャップの内

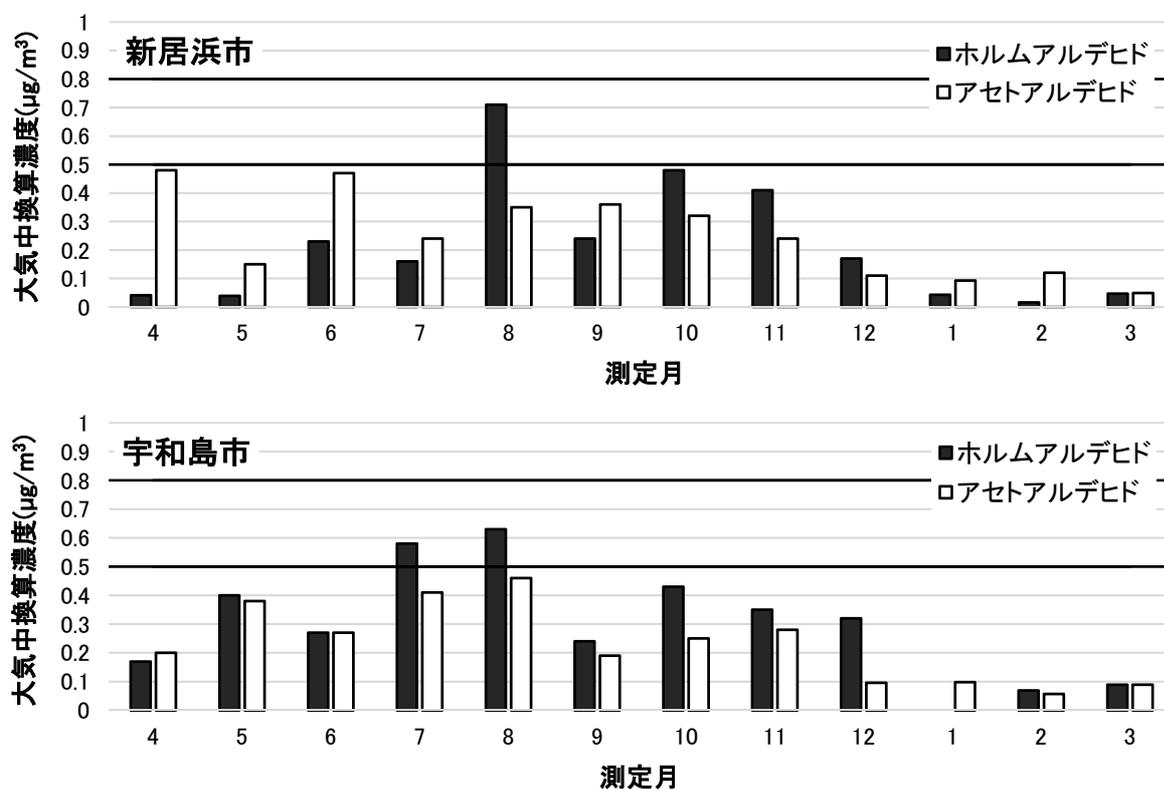


図5 輸送時の影響

側にもシールし、外側にはシールした上から更にパラフィルムを巻き付け、A、B、C及びD部を接続し、採取口から吸気流量をマスフローメーターで測定したところ、採取装置2台ともに設定流量を満足していた。

次に、シリカゲルトラップ開閉部を改良した採取装置を用いて各地点で試料採取を実施し、二重測定誤差を検証した。図6に令和2年5月~7月の結果を示す。新居浜市については、いずれの月においても二重測定誤差は、30%以下を満足しており、改善が確認され、その後の測定においても、30%以下を満足していた。しかし、宇和島市では、いずれの月においてもホルムアルデヒドは30%以下を満足していたが、アセトアルデヒドは30%以下を満足していなかった。

新居浜市及び宇和島市では同一機材を用いて採取を行っていることから、シリカゲルトラップの開閉部によるリークが二重測定誤差の一因ではあるが、宇和島市においては、他の要因による影響も考えられた。

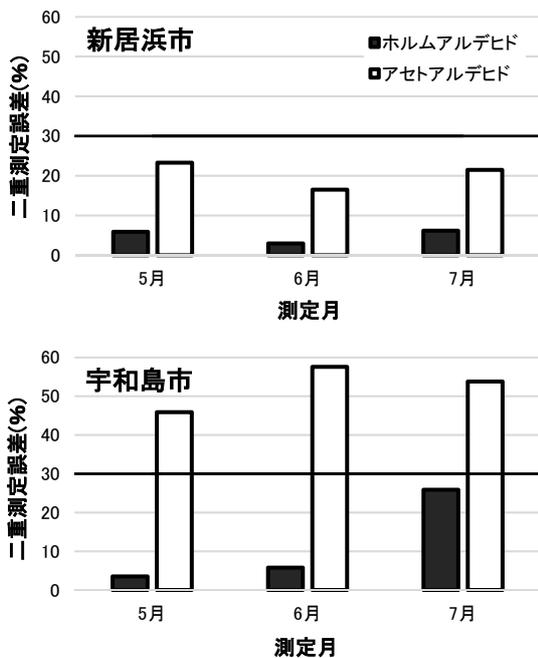


図6 シリカゲルトラップ改良後のアルデヒド類の二重測定誤差

(4) 採取場所による影響

先述のとおり、宇和島市においては、シリカゲルトラップ改良後に実施した採取(1回目)で、アセトアルデヒドの二重測定誤差が、30%以下を満足していなかったため、令和2年5月~7月の各月に1回目と同一条件で2回目の採取を実施し、二重測定誤差を再度検証した。図7に示すとおり、いずれの月においても、各アルデヒド類は、30%以下を満足していた。そこで、各採取時における周辺条件の違いについて検討した。

各地点で毎月実施しているアルデヒド類の採取(1回目)は、他の有害大気汚染物質監視調査及び大気中重金属調査の試料採取と併せて実施している。一方、2回目の採取においては、アルデヒド類のみの採取を実施したため、併せて実施している他の調査の影響により二重測定誤差が生じていると考えられた。

併せて実施する他の調査では、ハイボリュームエアースンプラー(以下、HV)を用いて試料採取を実施している。HVは、吸気流量1100 L/minで採取を行っており、アルデヒド類の吸気流量0.1 L/minに対し、周辺大気の流れに影響を生じていると思われる。試料採取環境の違いから、新居浜市では、HVと十分に距離がある場所で試料採取を実施しているが、宇和島市においては、HVから約1.5 mの位置で試料採取を実施しているため、HV稼働の影響が考えられた。

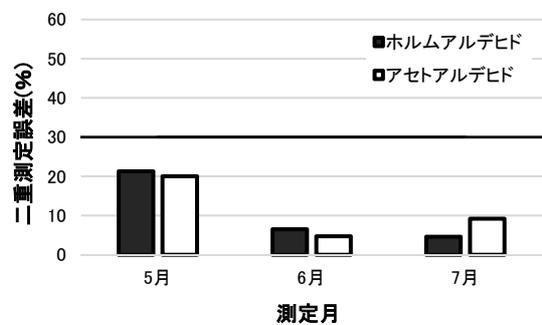


図7 宇和島市の再採取によるアルデヒド類の二重測定誤差

(5) HV稼働中における周辺の影響

宇和島市において、HVからの影響を検証するために、試料採取場所で可能な限りHVとの距離を離れた約2.5 mの位置で試料採取を実施した。図8に令和2年8月~令和3年3月の結果を示す。いずれの月においても各アルデヒド類の二重測定誤差は、30%以下を満足していた。よって、稼働中のHV近辺での試料採取は、二重測定誤差に影響を及ぼすため、可能な限り距離を離して実施する必要があることが分かった。

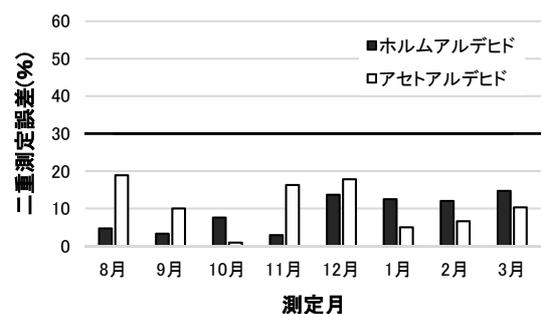


図8 稼働中HVから約2.5 mの位置で採取した場合のアルデヒド類の二重測定誤差

まとめ

アルデヒド類の測定において、二重測定誤差が30%を超過する要因について検証を行い、次の結果を得た。

- 1 採取装置のシリカゲルトラップに起因するリークによって捕集量の変動し、二重測定誤差に影響を及ぼしていることが分かった。
- 2 HV稼働中に生じる大気の流れがアルデヒド類の捕集量に影響を及ぼすことが認められ、アルデヒド類の採取装置とHVとの距離を約2.5mとすることで、二重測定誤差は30%以下を満足した。

採取装置については、採取時にリークが生じないように、毎回シリカゲルトラップのシーリングを確認して実施する必要がある。また、HV稼働時に併せて試料採取を実施する場合には、装置間に十分な距離をとって実施する必要がある。

文献

- 1) 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(環境省 水・大気環境局 大気環境課, 平成31年3月版)

Verification of double measurement error of aldehydes related to hazardous air pollutant monitoring survey.

Tomoki TOKUNAGA, Yuki SHIMIZU, Akihiro KONDA, Katsuyuki UNO
Kazuko HIRAYAMA, Yoshiko IZUMI, Chiaki NINOMIYA

In the measurement of formaldehyde and acetaldehyde (hereinafter referred to as aldehydes) in the air environment, which is carried out as a monitoring survey of harmful air pollutants, in order to ensure overall reliability in sampling and analysis, double measurement is performed every month. Two samples collected under the same conditions using the same two sampling devices at each survey point were analyzed in the same manner, and it was confirmed that the difference between the two (hereinafter referred to as double measurement error) was 30% or less. In FY2019, the double measurement error of aldehydes exceeded 30%, and there were frequent cases of sampling and analysis again. Therefore, the analysis method and sampling method were examined. Regarding the analysis method, the effects of the analyzer and storage environment were examined, and for the sampling method, the effects during sample transportation, the flow rate of the sampling device, and the effects of the sampling location were examined. There was no problem with the analysis method. Regarding the sampling method, in addition to the leak of the sampling device, the sampling device of other harmful air pollutants, which is carried out at the same time as the sampling of aldehydes, affects the double measurement error of aldehydes. Therefore, by improving the leak countermeasures of the sampling device and increasing the distance between the sampling location of aldehydes and other collecting devices, the double measurement error of aldehydes was reduced to 30% or less.