

測定法の違いによるホルムアルデヒド濃度の検討

河野裕子

1. はじめに

環境庁大気保全局編の大気汚染物質測定法指針によると、ホルムアルデヒドの測定法はAHMT法による吸光度法（以下ABS法）とペンタフルオロベンジルオキシム（PFBOA）誘導体とし、ガスクロマトグラフ（以下GC法）の2方法が記載されている。

ABS法は長時間に試料を採取し、試料濃度が高濃度のときに用い、GC法は短時間に試料を採取する場合に用いる。

ABS法は長時間にわたる平均的な濃度が得られ、分析の操作が簡易であり、所要時間も短く、装置等も安価であるが、反面、検出限界値が高く、ほとんどの測定値が検出限界値以下になる場合が多い。

GC法は検出限界が低く、採取時間を調整すれば測定値は得られるが、反面、短期的な濃度しか得られず、長時間にわたる平均的な濃度を求めるには数多く試料を採取し測定する必要がある、分析の操作も複雑であり、装置等は高価である。この2法による同時採取の測定値について比較、検討を行った。

この検討は平成6年度の環境庁の委託事業と平行して行った。

2. 調査方法

2. 1. 調査地点

高知市の2地点、土佐市の2地点、及び東洋町の2地点の計6地点で調査¹⁾した。

2. 2. 調査期間

高知市の調査地点は平成6年8月29日～31日、

及び平成7年1月17日～19日の6日間、土佐市は8月23日～25日、及び12月13日～15日の6日間、及び東洋町は8月8日～10日、及び12月5日～7日の6日間の計18日間、調査を行った。

2. 3. 試料採取

2. 3. 1. ABS法の試料採取^{1), 2)}

0.5%ほう酸溶液を2本直列した吸収瓶にそれぞれ10mlずつ入れ、1ℓ/minの流量で約6時間通気した。

2. 3. 2. GC法の試料採取²⁾

吸収液を2本直列した吸収瓶にそれぞれ10mlずつ入れ、1ℓ/minの流量で約1時間通気した。吸収液の作成、及び吸収瓶の洗浄は大気汚染物質測定法指針に従った。

2. 4. 分析方法^{1), 2)}

2. 4. 1. ABS法の分析方法

ホルムアルデヒド標準液、及び25mlに定容した試料液をそれぞれ2mlずつ目盛り付共栓試験管にとり、これに5N水酸化カリウム溶液2ml、及びAHMT溶液2mlを加え、軽く振り混ぜ、室温で20分間放置後、過よう素酸カリウム溶液2mlを加え、気泡が発生しなくなるまで振とうする。この呈色液について、550nmにおける吸光度を測定し、試料液中のホルムアルデヒド量を求めた。この濃度が0.1μg以下のときは、検出限界値とした。

2. 4. 2. GC法の分析方法

ホルムアルデヒド標準液、及び25mlに定容した試料液を分液漏斗に15ml分取し、PFBOA溶液1ml加え室温で約90分間放置後、2N硫酸2ml、塩化ナトリウム4g、ヘキサン5mlを加えて5分間振とうする。しばらく放置後、ヘキサン層を試量液とし、検量線からホルムアルデヒド量を求めた。

2. 4. 2. 1. GCの分析条件

検出器：電子捕獲型検出器 (ECD)

分離カラム

充填剤

固定相液体：3%シリコンOV-17

固定相担体：クロモソルブW(AW

DM CS)80~100メッシュ

材質：ガラス

長さ：1m

内径：3mm

温度

カラム：75℃

検出器：250℃

注入口：250℃

3. 結果

ABS法では36検体中28検体（約78%）がN.D, GC法は36検体中1検体（約3%）がN.Dであった。ABS法はホルムアルデヒドの発生源等がない地域（バックランド地域）で地域の代表的な濃度を求めるには採取時間を長くするなどの検討が必要である。

両測定法でN.Dでない濃度について統計処理を行ったが、相関はなかった。

N.Dの扱いには議論があるが、数値化する場合に検出限界値の1/2として、ABS法のN.Dを濃度として、それに対応するGC法の濃度について統計処理を行ったところ相関はなかったが、結果的に市町村別平均、季節別平均及び全平均はほぼ同じ値を示した。

調査結果を表1、両法のN.Dでない濃度の散布図を図1及びN.Dを検出限界値の1/2とした濃度の散布図を図2に示した。

表1 調査結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

市町村	季節	ABS法	GC法
高知市	夏季	11.3	1.9
		8.8	2.5
		6.7	0.5
		9.4	4.6
		8.6	8.8
		N.D	2.4
	夏季平均	8.1	3.5
	冬季	N.D	1.9
		N.D	1.6
		N.D	2.6
		N.D	2.1
		N.D	2.2
		N.D	1.2
	冬季平均	3.1	1.9
市平均	5.6	2.7	
土佐市	夏季	N.D	2.4
		N.D	2.5
		N.D	4.0
		N.D	3.8
		N.D	5.0
		N.D	4.0
	夏季平均	3.5	3.6
	冬季	N.D	5.2
		N.D	3.0
		N.D	3.5
		N.D	3.2
		N.D	1.4
N.D		N.D	
冬季平均	2.6	2.8	
市平均	3.0	3.2	
東洋町	夏季	12.9	5.4
		N.D	3.9
		8.0	1.7
		N.D	4.6
		N.D	1.5
		N.D	1.3
	夏季平均	6.2	3.1
	冬季	N.D	5.8
		N.D	11.0
		N.D	5.1
		N.D	6.1
		N.D	1.5
		N.D	9.8
	冬季平均	2.9	6.6
町平均	4.5	4.8	
全平均	4.4	3.6	

平均値の算出の際、N.Dは検出限界値の1/2とした

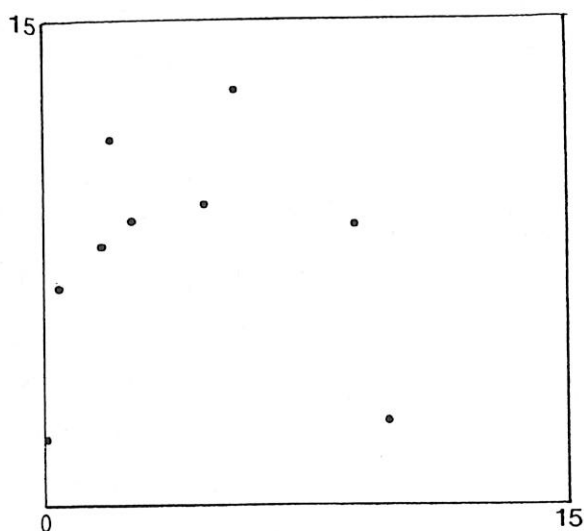


図1 N.Dでない濃度散布図

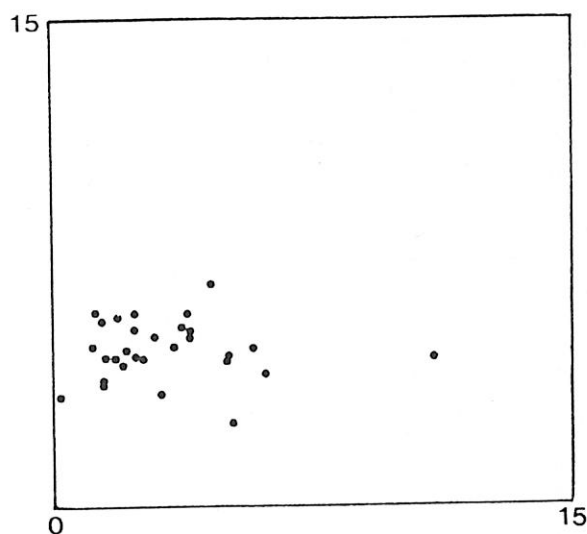


図2 N.D値の散布図

4. 考察

ABS法とGC法とは採取時間が大きく異なり（約6倍でその時間差は約5時間）、採取時間内の濃度変動により、両法の測定値が一致しない、あるいは相関の有無については不明であることが考えられた。このことは何かの発生源等があり、比較的高濃度の地域については予測できる。

バックグラウンド地域のように低濃度の地域は、時間内の濃度変動は量的には少ないので、両法の測定値が一致するが、相関がない場合もあり得ると考えられた。

採取時間内の濃度変動は発生源、気象要素及び測定対象物質の化学的な変化等の種々な要因があり、採取時間と測定値の評価は多くの問題がある。

5. おわりに

数年後、未規制大気汚染物質が規制され、モニタリングする可能性がある。

特に、化学物質（有機化合物）の測定法は同時多成分の分析が必要であるが、サンプリングの吸着剤の破壊容量等により、採取量には限界がある。その結果、その地域の代表的な濃度を得るには、測定回数、採取時間及び測定法等の検討が必要である。測

定法としては自動測定器による連続的なモニタリングが最も良いが、日本では技術的に確立してない。この現状をふまえて今後、上記のことについて検討したい。

参考文献

- 1) 高知県公害防止センター：所報第11号，平成6年度，未規制大気汚染物質モニタリング調査（第1報）
- 2) 環境庁大気汚染局：大気汚染物質測定法指針

