

環境測定分析統一精度管理調査におけるホルムアルデヒドの外れ値の追跡調査

齊藤由倫

Investigation about the Outlier in Quality Assurance and Quality Control Survey of Formaldehyde

Yoshinori SAITOH

1. はじめに

当研究所は、平成 27 年度環境測定分析統一精度管理調査（環境省, 2016）（以下、精度管理調査という）におけるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの項目に参加した。その結果、設定値に対して両物質とも高めの値が得られ、特にホルムアルデヒドについては、統計上の棄却域に入る結果（外れ値）となった。そのため、分析方法や計算方法等について見直しを行ったが、間違いは見られず、同一の試料を再分析した結果も変わらなかった。

ホルムアルデヒドは、当研究所の通常業務においてブランクが高いことがあり、場合によっては精度管理調査の設定値に対して 2~3 割程度の寄与に相当することがある。しかし、精度管理調査においては、ブランクが十分に低いという理由からブランク試料の配布はなかったが、当所に配布された試料のブランクが高かった可能性は否定できない。そこで、精度管理調査事務局から別の精度管理調査用の試料（初回に送付された物と同一ロット）を改めて送付してもらい測定を行った。

また、当研究所における実験室雰囲気等によるコンタミネーションの可能性も疑い、実験室環境や試料の保管環境について再確認を行った。

2. 調査方法

2.1. 初回の精度管理試料の前処理(抽出操作)

当該調査では、はじめに 2 つの精度管理試料（DNPH カートリッジ（柴田科学社製）、本稿ではこれらを QCA と QCB という）が当研究所に送付（平成 27 年 9 月 10 日着）された。この 2 本を、真空ポンプを接続した真空マニホー

ルドを用いて、負圧下でアセトニトリル（HPLC 用、関東化学）5 mL により共栓付ガラス試験管に通常の抽出速度（1~2 mL/min 程度（環境省, 2011））により抽出した。なお、この抽出操作の前は、カートリッジを接続しない状態でアセトニトリル 5 mL を通液し器具の洗浄を行った。

2.2. 2 回目の精度管理試料の前処理(抽出操作)

事務局から改めて送付（平成 28 年 2 月 3 日着）されたのは、カートリッジ 2 本×2 の計 4 本（本稿ではこれらを QC149A と QC149B 及び QC204A と QC204B という）であった。このうち、QC149A と QC149B のみを分析することとし、2.1 と同じ方法で前処理（抽出操作）を行った（2 月 12 日）。しかし、このときの抽出速度が通常よりも明らかに速く、抽出効率の低下が懸念された。実際、この測定値は設定値を下回ったため（3.4 で詳述）、2 月 12 日の抽出から 4 日後の 2 月 16 日に改めて QC149A と QC149B（この間はいずれも密栓した状態で室温保管）の再抽出を行った。このとき、真空ポンプは使用せず大気圧化によるアセトニトリルの自然落下で通常の抽出速度により抽出を行った。同時に QC204A を用いて、同じく大気圧下で抽出を行った。QC204B については、前処理も測定も行わなかった。

2.3. 実験室等における大気サンプリング

アルデヒド類の捕集には DNPH カートリッジ（Presep[®]-C DNPH, 和光純薬製）を用いて、空気吸引ポンプ（GSP-400FT, ガステック）によりサンプリングを行った。調査場所は、前処理をするまでの間に精度管理試料を保管してお

いた冷蔵庫内と、前処理を行った実験室で、それぞれ大気を 200 mL/min で 2 時間サンプリングした。また、同時に上記冷蔵庫内において、ふたを開けた状態のカートリッジと、密栓した状態のカートリッジを 2 時間放置したものをブランク試料とした。これらのカートリッジに対して 2.1 と同じ操作で抽出を行い検液とした。

2.4. アルデヒド類の測定

測定は有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成 23 年 3 月改訂，環境省）における固相捕集－高速液体クロマトグラフ法に従った。アルデヒド類-2,4-DNPH 混合標準原液 II（10 種混合）（関東化学）を標準溶液として、これをアセトニトリルで 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L に希釈して検量線溶液とした。高速液体クロマトグラフにおける測定条件を表 1 に示す。前処理をしてから測定を行うまで、及び測定後の試料はマイナス 25℃の冷蔵庫内で保管した。

3. 結果及び考察

3.1. アルデヒド類のクロマトグラムと検量線

HPLC による QCA と検量線溶液のクロマトグラムを図 1 に示した。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド及びその他のピークは十分に分離しており、分析は正常であったことがわかる。なお、アセトアルデヒドについては 2,4-DNPH 誘導体の異性体のピークが分離するため、2 つのピーク面積をあわせたものを定量に用いた。検量線については、ホルムアルデヒドもアセト

表 1 HPLC によるアルデヒド類の測定条件

HPLC	Agilent 1260
検出器	DAD, 検出波長; 360 nm
試料注入量	20 μ L
カラム槽	40℃
カラム	ZORBAX Bonus-RP (Agilent), 粒子径; 5 μ m, 内径; 4.6 mm, 長さ; 250 mm
移動相	アセトニトリル/水; アセトニトリルを 35%~50%で変化
流量	1.2 mL/min

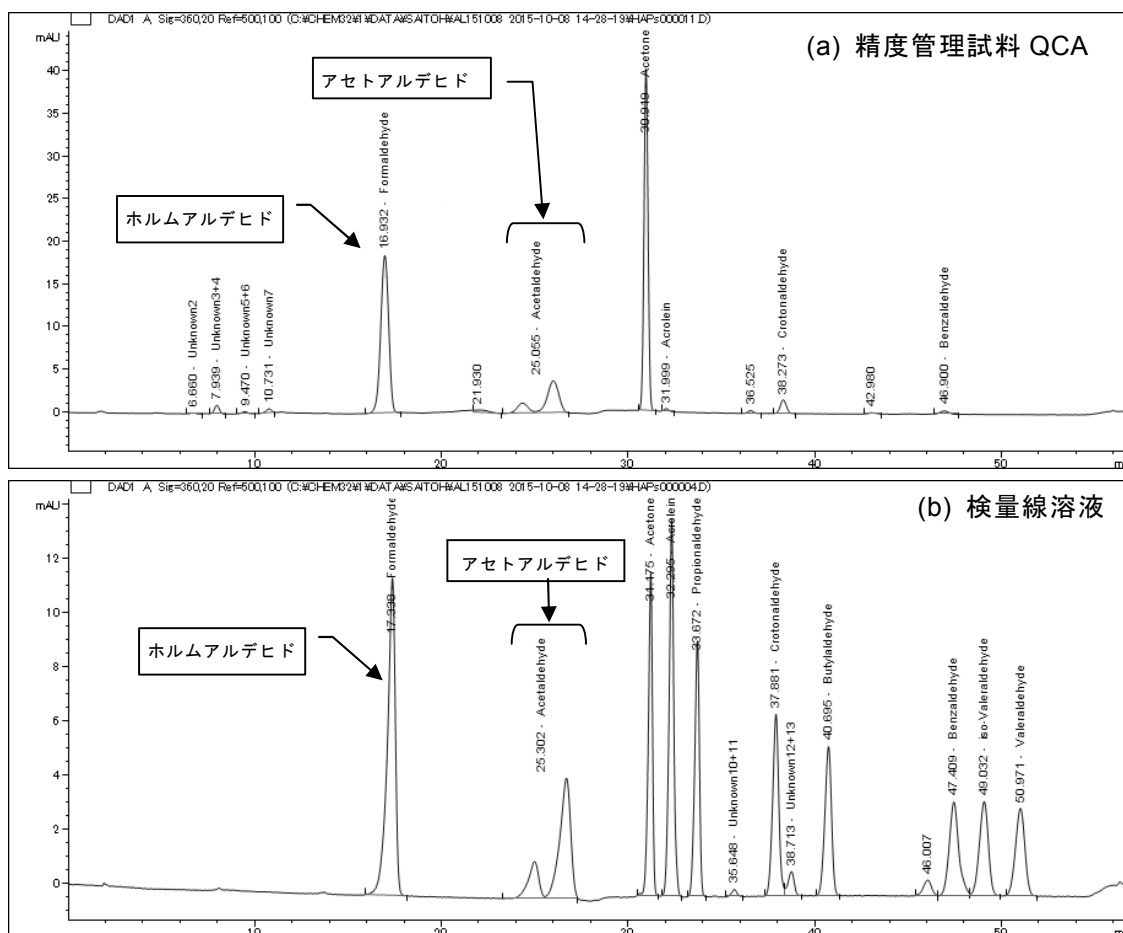


図 1 アルデヒド類の HPLC クロマトグラム

アルデヒドも相関係数が 0.999 以上の良好な直線性が得られた。

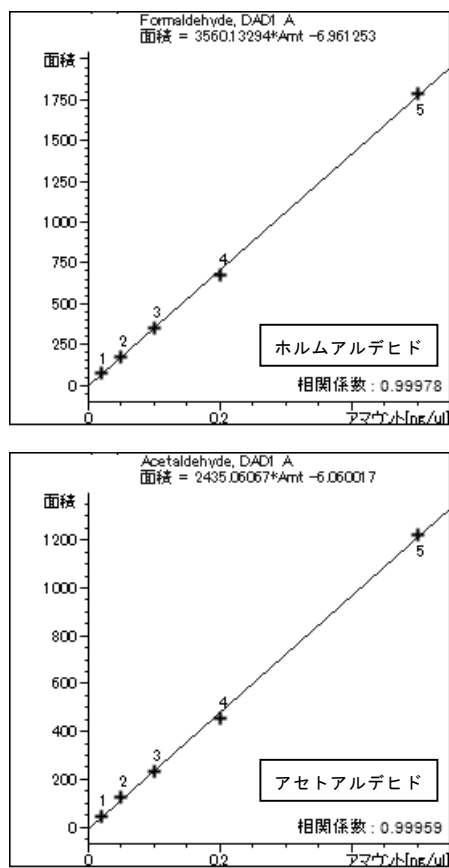


図 2 アルデヒド類の検量線

3.2. 初回の精度管理調査結果

当該精度管理調査におけるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの設定値及び棄却限界値を表 2 に示す。全回答数に対して外れ値となったのはホルムアルデヒドとアセトアルデヒドともに 14 機関であり、全体の 7% 程度であった。当該調査における当研究所の初回の報告値を表 3 に示したが、統計上の棄却域に入ったのは QCB のホルムアルデヒドだけであったが（対設定値 130%）、全体的に設定値に対して高かった。これを受けて、1. でも述べたとおり分析方法等の確認、同じ検液の再測定を行ったが異常は見られなかった。

3.3. 実験室等における調査結果

実験室等における調査結果を表 4 に示す。大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は、実験室内よりも冷蔵庫内の方が高かった。しかし、いずれも一般的な大気環境レベル（参考：表 2 の精度管理の設定値は一般的な大気環境レベルとして設定されている）であり、特にアルデヒドリ

ッチの環境ではないことが分かった。また、冷蔵庫内で開放及び密栓したカートリッジについても、ホルムアルデヒドは不検出であり、アセトアルデヒドもメーカー保証値 (0.03 mg/L ($0.15 \mu\text{g}$ に相当) 以下) の範囲内で低濃度であった。したがって、各環境からのカートリッジに対するコンタミネーションの可能性は低いことが確認された。

3.4. 2 回目の精度管理調査結果

QC149A と QC149B を最初 (2 月 12 日) に抽出した検液について測定したところ、QC149A と QC149B はアセトアルデヒドが設定値に対してそれぞれ 99% と 102% と良好な結果であった。しかしながら、ホルムアルデヒドは設定値に対してそれぞれ 88% と 86% と低かったため、改めて同一のカートリッジを 2 月 16 日に再抽出した (2.2 のとおり)。この検液を測定したところ、ホルムアルデヒドのみが検出された。このことは、抽出速度を正確に管理する必要性を改めて示す見解と言えよう。この測定値をはじめの抽出液の測定結果に加算して QC149A と QC149B の測定値とした (表 5)。表 5 には QC204A の測定結果も示す。

ホルムアルデヒドの設定値に対する割合は、前処理に不具合のあった QC149A 及び QC149B において、前者が 93% と若干低かったが後者は 95% と概ね良好な結果であった。また、QC204A のそれは 101% と良好であり、アセトアルデヒドはいずれの試料も 99~104% と良好な結果が得られた。

4. まとめ

2 回目の精度管理試料の測定で良好な結果を得たこと、及び当研究所内の各環境のアルデヒド濃度は一般的な大気環境レベルであり、分析操作中でのコンタミネーションの可能性は低いと確認されたことから、初回の精度管理調査で高い値となったのは配付されたカートリッジのブランクが高かった可能性が考えられた。ただし、そのブランクの原因が、もともとの製造段階によるものか、あるいは輸送途中のコンタミネーションによるものかは

不明である。いずれにせよ、今回の追跡調査では当研究所における測定上の問題はないことが確認された。

文献

環境省, 2016 : 平成 27 年度環境測定分析統一精度管理調査結果, http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/report/pdf/report27_all.pdf

(2016 年 8 月 31 日アクセス) .
環境省, 2011 : 有害大気汚染物質測定方法マニュアル 第 1 章 大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定方法 第 1 節 固相捕集—高速液体クロマトグラフ法, http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf-rev1103/01_chpt1-4-1.pdf (2016 年 8 月 31 日アクセス) .

表 2 精度管理調査におけるアルデヒド類の設定値及び棄却限界値

項目	外れ値等棄却後の回答数* <全回答数*>	【設定値】外れ値等棄却後の平均値 mg/L** (µg/m ^{3***})	Grubbs の検定 (棄却限界)	
			下限値 mg/L** (µg/m ^{3***})	上限値 mg/L** (µg/m ^{3***})
ホルムアルデヒド	182 < 196 >	0.128 (4.43)	0.0962 (3.34)	0.159 (5.51)
アセトアルデヒド	179 < 193 >	0.0841 (2.92)	0.0472 (1.64)	0.121 (4.20)

この表は当該精度管理調査の調査結果 (環境省, 2016) を元に筆者作成

*回答数は当該精度管理調査に参画した機関からの測定結果の回答数

**アセトニトリル 5 mL でカートリッジを抽出した抽出液の濃度

***上記の抽出液濃度をもとに、カートリッジに大気 144 L を採取したと想定した場合の大気中濃度

表 3 初回の精度管理試料の測定値

項目	カートリッジ	測定値 mg/L*	対設定値%
ホルムアルデヒド	QCA	0.157	123
	QCB	0.167	130
アセトアルデヒド	QCA	0.0967	115
	QCB	0.0992	118

*アセトニトリル 5 mL でカートリッジを抽出した抽出液の濃度

表 4 当研究所内の各環境の調査結果

項目	冷蔵庫内 mg/L* (µg/m ^{3**})	実験室内 mg/L* (µg/m ^{3**})	冷蔵庫内でカートリッジ開放 mg/L*	冷蔵庫内でカートリッジ密栓 mg/L*
ホルムアルデヒド	0.023 (4.70)	0.010 (2.08)	n.d.	n.d.
アセトアルデヒド	0.0090 (1.87)	0.0027 (0.56)	0.0099	0.0130

*アセトニトリル 5 mL でカートリッジを抽出した抽出液の濃度

**実験室での大気捕集量は 24.08 L、冷蔵庫内のそれは 24.446 L を基に算出した大気中濃度

・「冷蔵庫内」及び「実験室内」の結果は、「冷蔵庫内でカートリッジ密栓」の測定値を差し引いたもの

表 5 2 回目の精度管理試料の測定値

項目	カートリッジ	再調査結果 mg/L*	対設定値%
ホルムアルデヒド	QC149A	0.121	95
	QC149B	0.118	93
	QC204A	0.129	101
アセトアルデヒド	QC149A	0.0835	99
	QC149B	0.0858	102
	QC204A	0.0872	104

*アセトニトリル 5 mL でカートリッジを抽出した抽出液の濃度