パッシブサンプラーを用いた室内空気中ホルムアルデヒド濃度の測定方法

関根 嘉香, 佛願 道男*, 臼杵 英俊, 北原 滝男

東海大学理学部 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117)

*日立化成工業株式会社 (〒317-8555 茨城県日立市東町4-13-1)

[平成13年4月16日受理]

Evaluation of the Diffusion Sampling Device for the Determination of Formaldehyde in Indoor Air

Yoshika SEKINE, Michio BUTSUGAN*, Hidetoshi USUKI
and Takio KITAHARA

School of Science, Tokai University
(1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292)

* Hitachi Chemical Co., Ltd.
(4-13-1 Higashi-cho, Hitachi, Ibaraki 317-8555)

[Received April 16, 20001]

Summary

Performance of a diffusion sampler was evaluated for formaldehyde (HCHO) gases in a small chamber with a constant gas generation system under controlled meteorological conditions (temperature, humidity and wind speed). The sampler consists of porous polyolefin tube uniformly packed with DNPH coated silica gel as collection media. The relative standard deviation for triplicate analysis of the amount of HCHO collected by this sampler was 4.5 % for 50 ppb. The linear relationship was found between amounts of HCHO collected and exposure time under constant conditions. The humidity and wind velocity have no influence on the collection efficiency of the sampler. And the conversion rate did not show apparent temperature dependence. This method was applied to a preliminary field test in a newly built house. The results showed that 47~51 ppb of HCHO was determined in indoor air as 24h-averaged concentration and agreed to those by active sampling method.

Key words: formaldehyde, passive sampler, diffusion, indoor air pollution, measurement

1. はじめに

ホルムアルデヒド (HCHO) は、生活環境において最も問題視されている室内空気汚染物質であり、近年社会問題化しているシック・ハウス症候群との関連が指摘さ

れている^{1,2)}。シック・ハウス症候群とは、住宅の高気密化に伴い、建築材料、家庭用品、燃焼機器などから放散する揮発性の化学物質が室内空気を汚染し、居住者に対して健康障害を与える現象である。

ホルムアルデヒドの主な発生源として、住宅の床・

壁・天井などに使われる合板、クロスの接着剤、住宅部材に使われるパーティクル・ボードなどが挙げられる¹⁾。建材からのホルムアルデヒド放散量には、JISおよびJASの材料規格があるが、建材の使用量、材令（製造後日数）、温度、湿度等の要因によって放散量が異なるため、新築、リフォーム直後あるいは夏季の高温多湿の住宅内で高濃度のホルムアルデヒドが検出されることがある¹⁻³⁾。

室内のホルムアルデヒド濃度の測定には、通常アクティブ法が用いられ、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以下DNPHと略記する）含浸カートリッジに汚染空気を吸引してホルムアルデヒドを捕集し、溶出したホルムアルデヒド誘導体を逆相高速液体クロマトグラフ法（以下HPLCと略記する）により定量する方法⁴⁾、アルカリ溶液に汚染空気を通気して捕集し、発色試薬を加えて比色分析により定量する方法⁵⁾、あるいはガーリック酸を用いて化学発光法により定量する方法⁶⁾などが知られている。しかし、個人曝露量や室内の長期平均濃度を測定する場合、あるいは居住環境での測定を行う場合、アクティブ法は、ポンプの取り扱い、重量、騒音等の問題により使用に適さないことがある。このような場合、パッシブサンプラーを用いた簡易測定法が有用である。

Uchiyama et al.⁷⁾は、多孔質チューブにDNPH含浸シリカゲルを充填した拡散型パッシブサンプラーを報告した。本法は、DNPHと反応して吸着したアルデヒド・ケトン類をHPLC法により分離・定量する方法であり、従来のトリエタノールアミン含浸シリカゲルを吸着材に用いたパッシブサンプラー⁸⁾に比べて、多成分を同時に測定できる点で有利である。一般にパッシブサンプラー法では、捕集された汚染物質の量 W (μg) から(1)式に従って空气中濃度 (ppm) を算出する。

$$C = W / (\alpha \times t) \quad (1)$$

ここで、 α は換算係数、 t は捕集時間 (h) である。 α は uptake rate と呼ぶこともあり、通常 $\mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$ の単位で表わされる。Uchiyama et al. は本サンプラーに関して、室内および室外にてアクティブ法とのクロス測定の結果から実験的に α を決めた。しかしながら、この値は環境条件の異なる複数個のフィールド測定値に基づくものであり、 α に対する温度、湿度、風速等の影響は明らかではない。そこで本研究では、チャンバー内において環境条件を制御し、本サンプラーのホルムアルデヒドに対する捕集性能の評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 パッシブサンプラー

Uchiyama et al.⁷⁾の報告に基づく市販のパッシブサンプラー（シグマアルドリッチグループスベルコ社製DSD-DNPH）を用いた。図1に本サンプラーの構成を

示す。本サンプラーは円筒状であり、拡散フィルター、捕集材、溶出用チューブから成る。保存時はポリプロピレン製容器で密封する。拡散フィルターは多孔性ポリオレフィンチューブ、捕集材はDNPHを含浸した球状シリカゲル（粒子径105~210 μm ）である。DNPHの含浸量はサンプラー1本当たり1 mgで、ホルムアルデヒドに対する吸着容量は150 μg である。

2.2 分析

パッシブサンプラーに捕集されたホルムアルデヒドは、DNPH誘導体としてアセトニトリルで溶出し、5 mLに定容した後、HPLC装置によって定量した。HPLC装置の構成は次の通りである。送液ポンプ：日立製作所製 Intelligent pump L-6000、検出器：日立製作所製 Photo diode array detector L-3000、分離カラム：シグマアルドリッチグループスベルコ社製 SUPELCOSIL™LC18, 5 μm , 4.6mmID $\times$ 25cm, 溶離液：アセトニトリル/水=60/40, 流量：1.5 mL/min, カラム温度：40℃, サンプルループ（注入量）：50 μL , 吸光度測定波長：360 nm, 標準液：シグマアルドリッチグループスベルコ社製 Formaldehyde-DNPH (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

2.3 試験チャンバー

試験チャンバーの構成を図2に示す。恒温・恒湿（標準：25℃, R.H.60%）の実験室内に、縦32cm $\times$ 横30cm $\times$ 高さ28cm（内容積27 L）のチャンバーを設置し、これに低濃度ホルムアルデヒドガスの定常発生装置⁹⁾を接続し、吐出ポンプ（ニッソー社製）を用いて0.3 L/分でホルムアルデヒドガスを導入した。チャンバー出口には吸引ポンプ（東京レオドラント社製）が設置されており、入口流量と同じ0.3 L/分でチャンバー内のガスを吸引した。チャンバー内部のホルムアルデヒド濃度は、出

Fig. 1 Construction of the diffusion device for HCHO

口吸引ポンプにアクティブ法用 DNPH 含浸カートリッジ (Waters 社製 Xposure aldehyde sampler) を取り付け、0.3ℓ/分で5分間吸引した後アセトニトリルで溶出し、HPLC 装置により定量した。パッシブサンプラーはチャンバー内に標準24時間静置した。またチャンバー内部の濃度分布を均一にするため、攪拌ファンを設けた。風速は0.2m/sを標準とした。このチャンバー内で、ホルムアルデヒド濃度、曝露時間、湿度および風速を変化させ、捕集量への影響を調べた。なお、このチャンバーで温度の影響を調べた際、配管に結露が生じたり、入口、出口流量を同時に保つことが困難であるなどの問題が生じた。そこで、温度の影響は、市販の循環式恒温槽 (内容積32ℓ) をチャンバーに用い、ホルムアルデヒドガスを導入して検討した。すなわち恒温槽内に吸引ポンプを設置して槽内空気中のホルムアルデヒド濃度をアクティブ法により測定し、同時にパッシブサンプラーを曝露させて捕集量を測定した。温度を5~35℃まで変化させ、パッシブサンプラーの捕集量を調べた。なお、アクティブ法の測定において、チャンバー内および室内濃度の測定を目的としたので、オゾン除去用のオゾンスクラバーは用いなかった。

Fig. 2 Schematic view of the experimental chamber

Fig. 3 Variation of HCHO concentrations in the chamber
(temp.: 25℃, R.H.: 60%)

2. 4 フィールド評価

2000年4月8日から9日にかけて、新築戸建住宅のリビングルームにおいて、アクティブ法およびパッシブ法により室内ホルムアルデヒド濃度を実測した。アクティブ法は、8日18時、9日8時30分、12時30分および18時30分にそれぞれ測定を行った。捕集時間は30分とした。パッシブサンプラーは室内2ヶ所に設置し、24時間平均濃度を求めた。またパッシブ法での測定を寝室、台所、子供部屋、和室においても行った。

3. 結果および考察

3. 1 チャンバー内濃度の安定性

筆者ら⁹⁾はホルマリン溶液から揮発するホルムアルデヒドガスの気液平衡を利用し、低濃度ガス発生装置を開発した。本装置は供給ガス濃度が長時間安定しているため、ホルムアルデヒド分解除去材の性能評価^{10,11)}などに用いられている。但し今回の実験では、パッシブサンプラーの曝露時間が原則24時間と長いことから、あらかじめチャンバー内のホルムアルデヒド濃度の安定性を確認しておく必要がある。そこで、ホルムアルデヒドガス導入時のチャンバー内濃度の経時変化をアクティブ法により調べた。図3に結果を示す。チャンバー内濃度は、約3時間後から安定し、24時間一定に保たれることがわかった。

3. 2 測定精度

次にパッシブサンプラーの測定精度を検討するため、チャンバー内にパッシブサンプラー3本を同時に曝露し、ホルムアルデヒド捕集量を調べた。チャンバー内濃度を80ppbとした時、ホルムアルデヒド捕集量は $8.1 \pm 0.22 \mu\text{g/本}$ であり、変動係数は2.7%であった。またチャンバー内濃度を50ppbとした時、捕集量は $5.2 \pm 0.24 \mu\text{g/本}$ であり、変動係数は4.5%であった。いずれも捕集量の再現性は良好であり、低濃度レベルでも安定した測定が可能であることがわかった。なお、パッシブサンプラーのブランク値は $0.1 \mu\text{g/本}$ 以下であった ($n = 5$)。

3. 3 曝露時間の影響

図4には、チャンバー内濃度75ppbにおける曝露時間とホルムアルデヒド捕集量の関係を示した。(1)式から予測できるように、捕集量は曝露時間に対して直線的に増加した。

3. 4 風速の影響

パッシブサンプラーに当たる気流の速さの影響を調べるため、攪拌ファンの風速を変化させ、ホルムアルデヒド捕集量を比較した。図5に結果を示す。この図から明

らかなように、捕集量は風速0.2～4 m/sの範囲で一定であり、拡散フィルターが風のドラフトシールド¹²⁾の役割を果たしていると考えられる。

3. 5 湿度の影響

次にチャンバー内の温度を一定にし、湿度を変化させた時のホルムアルデヒド捕集量の変化を調べた。ホルムアルデヒドとDNPHの反応は、水の生成を伴うイミン生成反応であるため、捕集時の湿度が反応の平衡に影響する可能性が考えられる。しかし図6に示すように、捕集量は湿度45～80%の間において変化しないことがわかった。この理由として、多孔性ポリオレフィンチューブは、疎水性が強く、水分の表面への吸着及び内部への透過が少ないためと考えられる。

3. 6 温度の影響

次に市販の恒温槽を用いて温度の影響を調べた。温度

Fig. 4 Relationship between exposure time and amount of HCHO collected on the sampler (HCHO conc.: 75ppb, temp.: 25°C, R.H.: 60%)

Fig. 5 Effect of wind velocity on the amount of HCHO collected on the sampler (HCHO conc.: 40ppb, temp.: 25°C, R.H.: 60%)

を5℃～35℃に変化させ、アクティブ法による濃度測定値 (ppm) に対するパッシブサンプラーの捕集量 (μg) の比を求めた。図7に結果を示す。図から明らかに捕集量/濃度比には明確な温度依存性が見られなかった。

パッシブサンプラーで測定される空气中ホルムアルデヒドの質量濃度 C_w (mg/m³) は、Fickの拡散法則から(2)式で導かれる。

$$C_w = \frac{W}{D_r A / L t} \quad (2)$$

ここで W は捕集量 (mg), D_r は温度 T (K) における拡散係数 (m²/h), A は拡散断面積 (m²), L は拡散長 (m), t は捕集時間 (h) である。この質量濃度を空气中の体積濃度 C_v (ppm) で表示する場合、(3)式によって換算する。

$$C_v = \frac{W}{D_r A / L t} \times \frac{22.4}{M} \times \frac{T}{273} \quad (3)$$

Fig. 6 Effect of relative humidity on the amount of HCHO collected on the sampler (HCHO conc.: 100ppb, temp.: 25°C)

Fig. 7 Effect of temperature on the collection amount of HCHO by the passive sampler (using 32 ℓ incubator as a chamber, n = 2)

ここで M は分子量, T は捕集時の室温 (K) である。
したがって, 換算係数 α は, (4) 式で表される。

$$\alpha = D_r A / L \times \frac{M}{22.4} \times \frac{273}{T} \quad (4)$$

α は理論的に (拡散係数) $\times$ (有効拡散面積) / (拡散長) で表わされるので, 拡散フィルター部の拡散抵抗に温度依存性がなければ, α は拡散係数に比例する。Muller は気体の輸送物性の温度依存性に関する近似式を提案し, 拡散係数は (5) 式で表わせるとした¹³⁾。

$$D_r (m^2/h) = D_s \left(\frac{T}{273} \right)^n \quad (5)$$

ここで D_r は絶対温度 T (K) における二成分系の拡散係数で D_s は標準状態 (0℃, 1 atm) の拡散係数である。 n は指数で空气中を拡散する気体の場合 1.66~1.82 である¹³⁾。そこで, 標準状態の濃度換算係数を α_s とすると, (4) 式は (6) 式に変形される。

$$\alpha = \alpha_s \times \left(\frac{T}{273} \right)^n \times \frac{273}{T} \quad (6)$$

したがって, 空气中濃度を体積濃度 C_v (ppm) で表す場合には, α の温度依存性は, 例えば 10℃ から 30℃ では 4.6~5.7% 程度の増加しか見込まれないことがわかる。図 7 の結果は, 計算によって見込まれる結果とほぼ一致した。

図 8 には, アクティブ法によるホルムアルデヒド捕集量 (濃度 (ppm) $\times$ 捕集時間 (h)) とパッシブサンプラーによるホルムアルデヒド捕集量 (μg) の関係を示した。回帰直線の傾きが換算係数 α に相当し, その値は $6.7 \mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$ であった。内山¹⁴⁾はアクティブ法においてオゾンスクラバーを付けた時と付けない時で換算係数 α を求めており, それぞれ $5.3 \mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$, $6.5 \mu\text{g}/(\text{ppm} \cdot \text{h})$ とした。今回求めた換算係数は, オゾンスクラバーを付けていない時の値であり, 従来の実験値に近いものであった。

3. 7 実住宅における実測

新築戸建住宅のリビングルームにおいて, 室内空气中ホルムアルデヒド濃度の実測を行った。測定時の室温は平均 15℃ であった。パッシブサンプラーを用いて 24 時間平均値を求めた結果, 47 および 51 ppb であった。一方, アクティブ法による室内ホルムアルデヒド濃度の 30 分平均値は 50~65 ppb (幾何平均 59 ppb) であった。サンプリング時間が異なるため直接比較はできないが, 両者の濃度レベルはよく一致した。図 9 は同住戸の各部屋において, 本サンプラーを用いてホルムアルデヒド濃度を測定した結果である。寝室 > 台所 > リビング = 子供部屋 > 和

Fig. 8 Relationship between collection amount of HCHO by the passive sampler and those by the active sampling method

Fig. 9 Results of field-measurement of HCHO in the house and outdoors by the sampler (Apr. 8-9, 2000). Error bars show standard deviations of the analytical results of each site

室の順で高く, クローゼット等の収納部あるいはシステム・キッチンなどがホルムアルデヒドの発生源になっている可能性が示唆された。

以上の結果から, パッシブサンプラーは, 室内空气中のホルムアルデヒド濃度の測定に利用できることを確認した。今後筆者らは, 本サンプラーを用いて化学物質過敏症患者宅のホルムアルデヒド濃度の実態調査を行う予定である。

謝 辞

本研究を行うにあたり, 千葉市環境保健研究所 内山茂久氏, シグマアルドリッチグループスバルコ社の福丸幹夫氏, 金子敏郎氏に貴重なご助言を頂きましたことを, ここに記して深く感謝いたします。

要 約

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 含浸シリカゲルを多孔質チューブに充填した拡散型パッシブサンプラーの空气中ホルムアルデヒドに対する捕集性能をチャンバー試験により評価した。チャンバー内部の温度、湿度を制御し、ガス発生装置によりホルムアルデヒドガスを定常的に導入した。本サンプラーによるホルムアルデヒド捕集量のばらつきは、変動係数で2.4~4.5%と良好であった。捕集量は曝露時間とともに比例的に増加した。また風速0.2~4 m/sの範囲でホルムアルデヒド捕集量は一定であり、多孔質チューブがドラフトシールドの役割を果たしていることがわかった。湿度による捕集量の影響は見られず、換算係数 α は明確な温度依存性を示さなかった。新築戸建住宅において室内空气中ホルムアルデヒド濃度を実測した結果、24時間室内濃度は47~51ppbであり、この濃度レベルは同時にアクティブ法で測定した結果と良い一致を示した。

文 献

- 1) 松村年郎, 安藤正典: 有害化学物質による室内空気汚染とヒトへの曝露影響, 資源環境対策, **31**, 15-22 (1995)
- 2) U.S. EPA, Office of Air and Radiation: Introduction to Indoor Air Quality, A Reference Manual, EPA/400/3-91/003, Section 7, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1991)
- 3) 小座野貴弘, 関根嘉香, 末永義明, 小峯裕己: 化学物質に起因する室内空気汚染の対策技術に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, **536**, 55-62 (2000)
- 4) Tejada, S.B.: Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air. *Intern. J. Environ. Chem.*, **26**, 167-185 (1986)
- 5) 日本薬学会編: ホルムアルデヒド, 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールによる定量, pp1451, 衛生試験法注解 (1990)
- 6) Maeda, Y., Hu, X.C., Itou, S., Kitano, M., Takenaka, N., Bandow, H. and Munemori, M.: Continuous determination of gaseous formaldehyde by a chemiluminescence method. *Analyst*, **119**, 2237-2240 (1994)
- 7) Uchiyama, S., Asai, M. and Hasegawa, S.: A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air. *Atmos. Environ.*, **33**, 1999-2005 (1999)
- 8) 松村年郎: 室内空気汚染に関する研究 (第3報), 室内空气中のホルムアルデヒド濃度について, 日本公衆衛生学会雑誌, **30**, 303-308 (1983)
- 9) 関根嘉香, 藤江真也, 宮寺康夫: 低濃度ホルムアルデヒドガスの定常的発生方法の検討第15回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, **C-6**, 149-152 (1998)
- 10) 関根嘉香, 西村厚司: 室内空气中ホルムアルデヒド除去用パッシブ型分解除去ボードの開発, 臭気の研究, **30**, 39-47 (1999)
- 11) Sekine, Y. and Nishimura, A.: Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning board. *Atmos. Environ.*, **35**(11), 2001-2007 (2001)
- 12) 平野耕一郎, 前田裕行, 石井哲夫, 米山悦夫: NO, NO₂の簡易測定法, 分子拡散法によるNO, NO₂同時測定, 環境と測定技術, **12**(12), 32-39 (1985)
- 13) (社) 化学工学協会編: 物性定数 8 集, 丸善, pp229-230 (1970)
- 14) 内山茂久: 居住空間における化学物質の挙動とモニタリング方法の検討, pp85-107, 平成11年度厚生科学研究補助金生活安全総合研究事業「住宅における生活環境の衛生問題の実態調査」報告書 (2000)