

室内空気中のカルボニル化合物の測定に用いた パッシブサンプラーのポンプ法との比較検討

中山 和好, 日野 隆信

Measurement of Carbonyl Compounds in Indoor Air by Diffusive Sampler

Kazuyoshi NAKAYAMA and Takanobu HINO

1 はじめに

シックハウス問題の原因物質の一つであるホルムアルデヒドの測定方法は、厚生労働省通知「室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について」¹⁾で定められている。採取方法はポンプを用いDNPH捕集管で捕集する方法である。しかし、ポンプを用い24時間採取する方法では、ポンプを設置する場所、ポンプの騒音など苦慮する点が多い。それらに対処するため、ただ吊り下げるだけで採取出来る拡散型サンプラー（パッシブサンプラー）が開発され、利用されつつある。先の通知の中でも「24時間試料採取の場合、拡散型のサンプラーを使用してもよい。但し、使用するサンプラーは第三者機関等で測定精度が保証されたもの。或いは標準測定法との換算が可能なもの。」と、パッシブサンプラーの使用について記述されている。今回、我々は、新築集合住宅の一戸の室内空気中のホルムアルデヒドを含むDNPH捕集管で捕集されるカルボニル化合物を、約1年半にわたりポンプを用い採取すると同時にパッシブサンプラーでの採取を行い測定する機会があった^{2,3)}。その結果からパッシブサンプラーについて実用面の面で検討したので報告する。

2. カルボニル化合物の測定

室内空気の採取は、天井、壁はビニールクロス、床はフローリングとなっているダイニングキッチンで行った。24時間機械換気システムが採用され換気回数は0.4回/hrであった。室外の空気はベランダで採取した。築後6ヶ月の入居時より1年半の間、定期的に測定した。

1) 採取方法

ポンプ法：ポンプーガステックGSP-250FT型、捕集管－ウォーターズ Sep-Pak Xposure (+Ozone Scrubber)

パッシブサンプラー法：捕集管－スベルコDSD-DNPHサンプラーポンプによるサンプリングは100ml/minで、パッシブサンプラーはポンプの近くに吊り下げ原則として24時間行った。

2) 測定装置

高速液体クロマトグラフ：島津LC-10

検出器：ウォーターズ996 (検出波長360nm)

分離カラム：ジーエルサイエンス Inertsil ODS-2 4.6mmID×250mm

移動相：アセトニトリル：水 (60：40) 1ml/min 40℃

3) 測定

捕集管中のDNPH誘導体をアセトニトリルで溶出させ3ml定容後、20μlをHPLCに注入した。標準液としてスベルコのCarb Method 1004 DNPH Mix2 (カルボニル化合物13種DNPH誘導体)を希釈して用いた。

3. 結果と考察

1) 捕集管のカルボニル化合物の捕集量

ポンプ法で測定した室内空気中のカルボニル化合物の濃度は、ホルムアルデヒド29.2～328μg/m³、アセトアルデヒド8.7～70.3μg/m³、アセトン16.6～229μg/m³、プロピオンアルデヒド1.4～7.2μg/m³、ベンズアルデヒド1.2～29.8μg/m³、バレルアルデヒド0.7～14.5μg/m³、ヘキサアルデヒド3.2～56.8μg/m³、メチルエチルケトン2.6～28.3μg/m³、n-ブチルアルデヒド0～8.0μg/m³の範囲であった。いずれの物質も入居時高い濃度を示し、ホルムアルデヒドは厚生労働省の指針値100μg/m³の3倍以上であった³⁾。

各カルボニル化合物のポンプ法で求めた濃度とパッシブサンプラー法での捕集量の関係を調べた。図-1にホルムアルデヒドの例を示した。図のように高い濃度の場合バラツキを示した。これは他のカルボニル化合物も同様であった。そこで、ポンプ法、パッシブサンプラー法の捕集管に捕集された各カルボニル化合物の質量を求め検討した。検討においてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンは室内のみでなく室外での測定結果も含めた。測定ごとに捕集されたカルボニル化合物の質量の合計量を昇順に並べたのが図-2である。ポンプ法では捕集量が増加して行くにもかかわらず、パッシブサンプラー法では1.0～1.21μmol付近で一定となる傾向が見られた。ポンプ法とパッシブサンプラー法の捕集量の関係を図-3示した。高い濃度の部分では図-1のホルムアルデヒドと同様にバラツキを示し、濃度の低い部分においては直線関係を示した。

今回、使用したDNPH捕集管の仕様を表-1に示した⁴⁾。充填されているDNPH量は双方とも1mgであり、反応式から5.05μmolのカルボニル化合物に相当する。マニュアルではXposureの容量は、ホルムアルデヒド約70μg又はカルボニル化合物の量として2.3μmolであり、この時DNPHの50%が消費されると説明されている。今回のポンプ法の測定においては捕集管を2重に連結し破過が無かったことを確認しており、測定したカルボニル化合物の合計で最大約2.5μmolが捕集されたことになる(他にメチルイソブチルケトンも検出されたが、活性炭捕集管捕集/GC-MS測

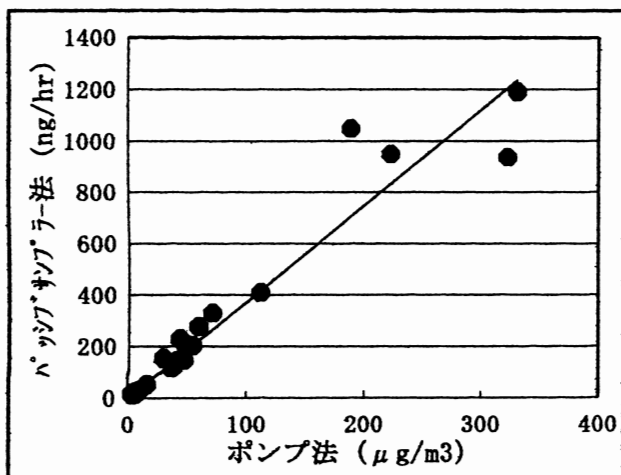


図-1 ポンプ法とパッシブサンプラー法におけるホルムアルデヒド測定値の関係

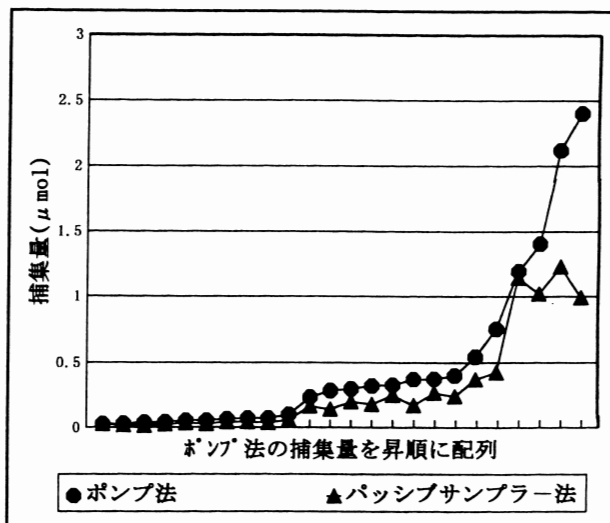


図-2 ポンプ法とパッシブサンプラー法におけるカルボニル化合物の捕集量

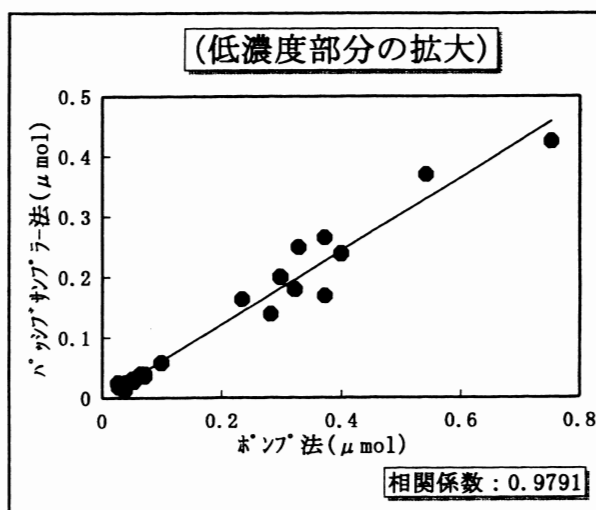
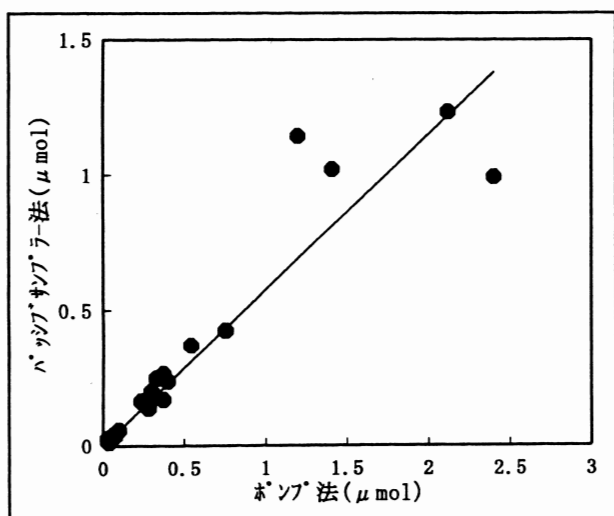


図-3 ポンプ法とパッシブサンプラー法におけるカルボニル化合物の捕集量の関係

表-1 DNPH 捕集管の仕様

| | | |
|--------|------------------------------|---------------------------|
| | スベルコDSD-DNPH | ウォーターズ Xposure |
| 吸着剤 | 2,4-DNPH含シリカゲル250mg | 2,4-DNPH含シリカゲル350mg |
| 粒子径 | 105~210 μm球形シリカゲル | 500~1000 μm |
| DNPH量 | 1 mg/サンプラー (5.05 μmol/サンプラー) | |
| キャパシティ | 最大ホルマリン150 μg相当 | ホルムアルデヒド約70 μg (2.3 μmol) |

表-2 各カルボニル化合物のサンプリングレート

| | 平均値 (ml/min) | 範囲 (ml/min) | SD | CV% | n |
|------------|--------------|-------------|------|------|----|
| ホルムアルデヒド | 64.6 | 39.1~88.5 | 13.7 | 21.2 | 20 |
| アセトン | 44.1 | 26.5~57.2 | 8.5 | 19.2 | 19 |
| アセトアルデヒド | 60.8 | 42.6~81.1 | 10.8 | 17.8 | 9 |
| プロピオンアルデヒド | 47.5 | 40.2~67.6 | 7.8 | 16.4 | 11 |
| ベンズアルデヒド | 38.3 | 29.9~46.8 | 5.3 | 13.8 | 10 |
| パレルアルデヒド | 35.7 | 27.5~42.5 | 4.9 | 13.8 | 8 |
| ヘキサアルデヒド | 29.2 | 18.9~36.8 | 6.9 | 23.5 | 10 |
| メチルエチルケント | 43.0 | 23.1~63.5 | 10.4 | 24.2 | 16 |

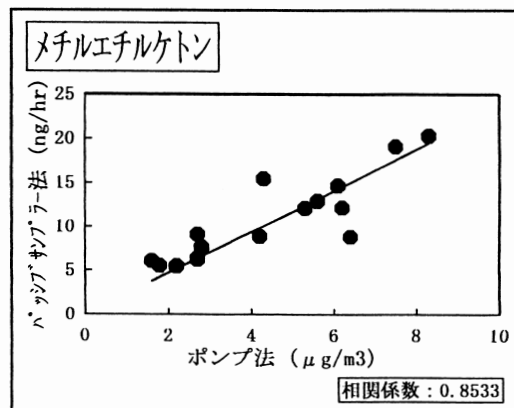
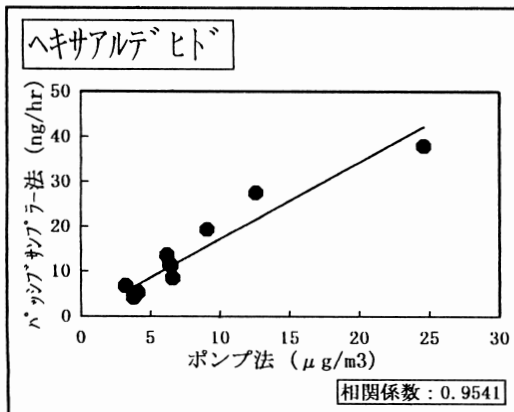
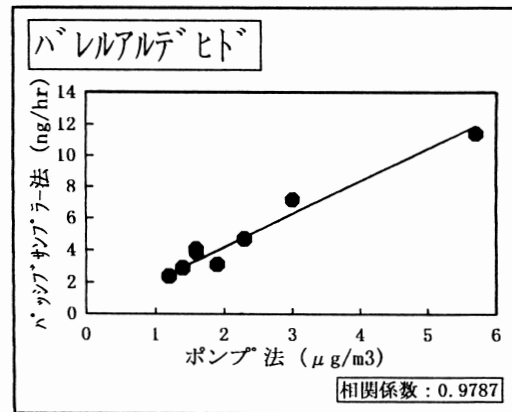
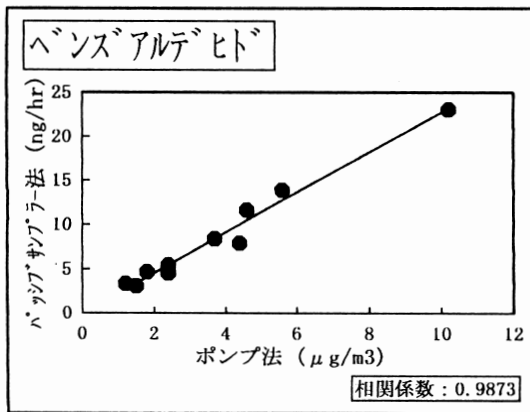
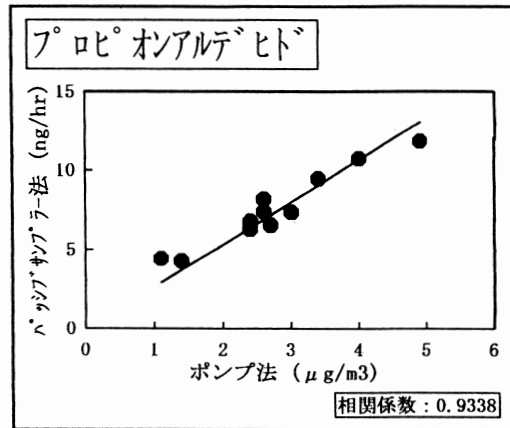
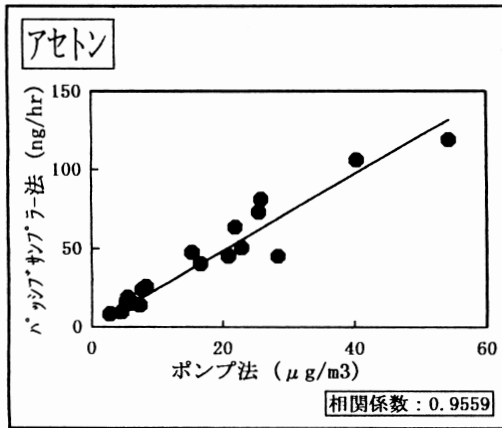
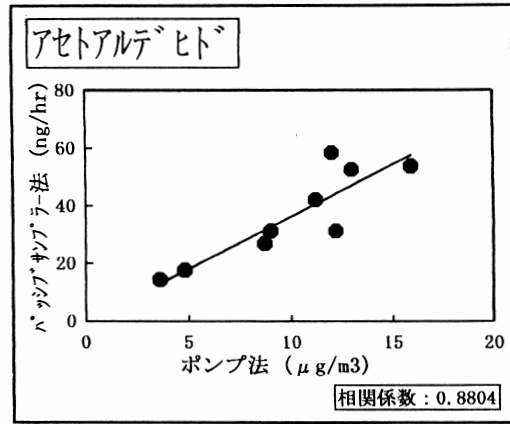
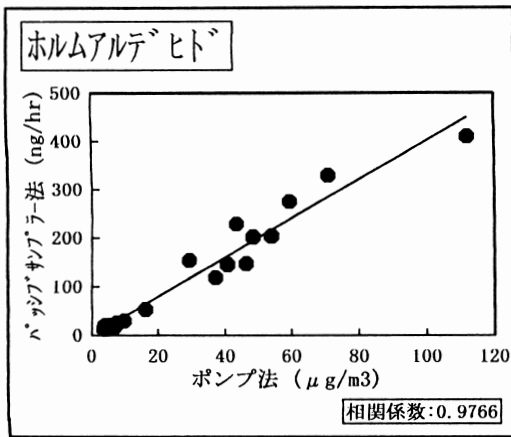


図-4 各カルボニル化合物のポンプ法とパッシブサンプラー法における測定値の関係

定結果からカルボニル化合物合計量の最大で0.2%程度の量であった)。パッシブサンプラーの捕集量は1.0~1.21 μmol 付近で一定となる傾向を示したが、これはサンプラー内での空気の拡散が吸着剤の内部まで十分に進まないのではないかと考えられる。

2) パッシブサンプラーのサンプリングレート

図-3で直線関係を示した低濃度範囲についてポンプ法、パッシブサンプラー法で測定出来た各カルボニル化合物の関係を図-4に示した。ポンプ法で求めた濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) とパッシブサンプラーの捕集量 (ng/hr) は、相関係数で0.853~0.987の直線関係を示した。各測定値からパッシブサンプラーのサンプリングレートを求めた結果を表-2に示した。サンプリングレートの範囲を見ると2倍以上の差を示すものもあり、CV%もすべての化合物で10%を越えた。この原因として、1年半にわたる測定の間には季節的な気象条件の変化、窓の開閉の頻度など測定条件に変化があったためであると推定される。

4. 参考資料

- 1) 生衛発第1093号, 平成12年6月30日
- 2) 中山和好, 日野隆信: パッシブサンプラーによるホルムアルデヒドの測定について 平成12年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学部会総会・研究会 (2001. 2. 23 水戸市)
- 3) 中山和好, 日野隆信: 集合住宅(新築マンション)におけるVOCs濃度の経時変化の一事例 第39回全国衛生化学技術協議会年会 (2002. 10. 24~25 山形市)
- 4) スペルコDSD-DNPH取扱説明書
- 5) Waters Sep-Pak XPoSure Aldehyde Sampler Care and Use Manual