

パッシブサンプラーを用いたホルムアルデヒド等含酸素 VOC の 大気環境調査手法の検討

櫛島智恵子・星 純也・永妻はな子・長田和雄*・熊谷貴美代**・坂本祥一**

(*名古屋大学、**群馬県衛生環境研究所)

【要 約】大気中のホルムアルデヒドや酸化エチレン等の含酸素 VOC の測定について、吸引の必要がない拡散型パッシブサンプラーを適用可能な物質や採取時間等の使用条件の検討を、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠したアクティブサンプラーとの比較により行った。市販のアルデヒド用パッシブサンプラーにはオゾンスクラバー有りと無しの2タイプがあるので、これらも比較検討したところ、同じ大気環境調査において分析値に違いが見られた。また、ホルムアルデヒド等は、一般大気環境濃度レベルにおいて168時間までの長時間採取に適用できることが示唆された。調査結果から、パッシブサンプラーが適用可能と考えられたアルデヒド類9物質及び酸化プロピレンの計10物質についてサンプリングレートが得られた。

【目 的】

大気中のホルムアルデヒドや酸化エチレン等の含酸素 VOC の測定は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルのアクティブサンプラーを用いた反応捕集による測定方法が一般的である。この方法は、大気試料を吸引するためのポンプが必要になるため、試料採取には電源やポンプの数により制約を受ける。

本研究では、吸引の必要がない市販の拡散型パッシブサンプラーを大気環境調査へ適用するにあたり、アルデヒド類13物質、酸化エチレン及び酸化プロピレンについて、パッシブサンプラーを適用可能な物質や採取時間等の使用条件を検討し、サンプリングレートを算出することを目的とした。

【方 法】

2022年5月27日～6月24日に東京都、2022年8月29日～9月5日に名古屋市、2023年3月13日～3月20日に群馬県において、市販のアルデヒド類用と酸化エチレン用のパッシブサンプラーを屋外に設置し、大気環境調査を実施した。アルデヒド類のパッシブサンプラーはA社製(吸着剤: BPE (trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene) /DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) 含浸シリカゲル)とB社製(吸着剤: DNPH 含浸シリカゲル)を用いた。酸化エチレン等のパッシブサンプラーはB社製(吸着剤: 臭化水素酸含浸合成活性炭)を用いた。採取時間は、地点により異なるが、24時間、72時間、96時間、168時間の他、アルデヒド類用は672時間、酸化エチレン用は504時間の5パターンとした。大気試料採取後、アルデヒド類は溶媒抽出-HPLC/MS、酸化エチレン及び酸化プロピレンは溶媒抽出-GC/MSにより分析した。

また、並行して、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準拠したアクティブサンプラーによる大気環境調査を実施した。アルデヒド類は、BPE/DNPHカートリッジ捕集-溶媒抽出-HPLC/MS分析、酸化エチレン及び酸化プロピレンは臭化水素酸含浸合成活性炭系固相捕集-溶媒抽出-GC/MS分析を行った。

【結果の概要】

- (1) アルデヒド用パッシブサンプラーでは、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドともに、オゾンスクラバーとして吸着剤にBPEが含まれているA社製の方がアクティブサンプリングとの相関が良い結果となった(図1)。大気環境調査で使用する場合にはオゾンスクラバーの有無の影響が大きいことが示唆された。
- (2) パッシブサンプラーについて、長時間採取時(72時間以上)の吸着量(L)と各々の採取時間に対応する短時間採取時(24時間等)の吸着量の積算値(S)との比(L/S比)を求め、L/S比が0.7~1.3以内の物質の場合、その採取時間における試料の保存安定性があるとした。試料の保存安定性のある採取時間におけるパッシブサンプラーの吸着量と同時採取したアクティブサンプラーの大気環境濃度に採取時間を乗じ

た値について、検定の結果、有意な相関が認められ、かつ相関係数 $R \geq 0.8$ の場合、パッシブサンプラーが適用可能な物質とした。パッシブサンプラーが適用可能と考えられた 10 物質のサンプリングレートを表 1 に示した。

- (3) 酸化エチレン用パッシブサンプラーは感度が低く、アクティブサンプラーでは濃度が測定されているにもかかわらず、パッシブサンプラーでは酸化エチレンはほとんど検出されなかった。酸化プロピレンについても一般大気環境濃度レベルにおける 24 時間採取での適用は困難であった。168 時間等の長時間採取で適用できる可能性があるが、今後検討が必要と考えられる。

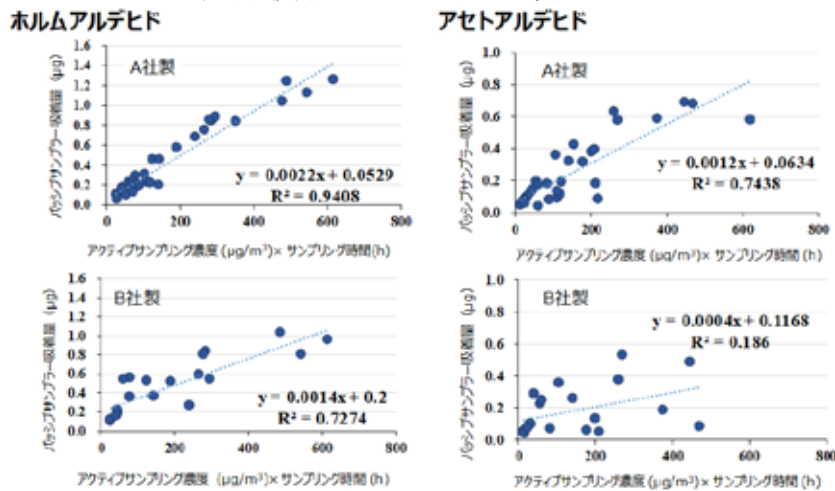


図1 アルデヒド用パッシブサンプラー2種類におけるアクティブサンプラーとの相関プロット

- * 上段はオゾンスクラバー機能 (BPE) あり、下段はオゾンスクラバー機能なし。上段の方がアクティブサンプリングとの相関が良いことから、大気環境調査で使用する場合にはオゾンスクラバーの有無の影響が大きいことが示唆された。

表1 パッシブサンプラーが適用可能と考えられる9物質のサンプリングレート

物質名	関係式	一般大気環境において適用可能な採取時間
ホルムアルデヒド	$y = 0.0022x + 0.053$	24 時間から 168 時間まで
アセトアルデヒド	$y = 0.0012x + 0.063$	24 時間から 168 時間まで
プロピオンアルデヒド	$y = 0.0017x + 0.0036$	24 時間から 168 時間まで
n-, iso-ブチルアルデヒド	$y = 0.0011x + 0.0047$	24 時間から 168 時間まで
ベンズアルデヒド	$y = 0.0016x + 0.0016$	24 時間から 672 時間まで
イソバレルアルデヒド	$y = 0.0010x + 0.0016$	要検討 (未検証の採取時間あり)
n-バレルアルデヒド	$y = 0.00081x + 0.0019$	24 時間から 168 時間まで
ヘキサアルデヒド	$y = 0.00059x + 0.0030$	24 時間から 168 時間まで
m-, p-トルアルデヒド	$y = 0.0012x + 0.0022$	要検討 (未検証の採取時間あり)
酸化プロピレン	$y = 0.00093x + 0.00080$	要検討 (未検証の採取時間あり)

* y : パッシブサンプラー吸着量 (μg)

x : アクティブサンプリングにおける大気環境濃度 (μg/m³) × サンプリング時間 (h)

表中の関係式の傾きがサンプリングレートを表す。今回、アクロレイン、クロトンアルデヒド、o-トルアルデヒド及び 2,5-ジメチルベンズアルデヒド及び酸化エチレンも検証対象としたが、アクティブサンプラーとの相関係数が 0.8 未満等の理由により、サンプリングレートが得られなかった。

【謝辞】本研究は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費 (JPMEERF20225M03) により実施した。