

ディフュージョンサンプラーを用いた大気中ホルムアルデヒドの測定法

石井 康一郎 青木 一幸

1 はじめに

ホルムアルデヒドは、都市大気中で1~27ppb(日平均)程度存在し、特に夏季に高濃度が現れる¹⁾。それは自動車排気ガスなどの燃焼過程から生成され、排出される一次汚染質に由来するものと光化学スモッグのような大気中の反応で生成される二次汚染質に由来するものとの和として考えられている。

また、皮膚や眼の粘膜に対する刺激性、アレルギーや変異原を持つ点等で室内空気での汚染質としても注目されている²⁾。

大気中のガス状汚染質を簡易にしかも精度良く測定する方法としてディフュージョンサンプラーを用いる方法がある。これは、1978年青木が開発した方法で、いままで^{3) 4) 5) 6) 7)}NO₂、SO₂、NO_x、NH₃について実用化され活用されている。特に、NO₂、NH₃は1ヶ月間の測定も可能であり、山間部や離島のような清浄地での調査などに広く用いられている^{8) 9)}。

これと同じような電源を必要としないpassiveタイプのサンプラーも空気中のホルムアルデヒド濃度の測定に用いられている^{9) 10) 11)}。

このうち、亜硫酸水素ナトリウムを吸収試薬として用いる方法は2週間程度の測定が可能であり、比色計で測定できるため簡便な方法ではあるが、測定下限界が25ppbと高いため、環境大気の測定には適さない。もう一つの方法は、^{10) 11)}2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)を吸収試薬として用い高速液体クロマトグラフィーで分析定量するものであり、8時間の測定での検出下限界が5ppbと報告されている。これはKuwaitらにより改良された、迅速かつ簡易で感度が高い方法を基本としたものであり、ディフュージョンサンプラーにも応用できると考えられた。

ここでは、DNPHを用いた、ディフュージョンサン

プラーでホルムアルデヒドを捕集する条件について検討し、捕集した試料を分析した結果について報告する。

2 実験

(1) 試薬

ア 吸収液：DNPH10mgをスルホラン5mℓに溶解し、さらに水で2倍に希釈したリン酸10mℓを加えて調製した。

イ DNPH：市販品をアセトニトリル、水(1:3)の溶媒で再結晶したものをを用いた。

ウ スルホラン：メルク社製スペクトロゾールを用いた。

エ ホルムアルデヒド標準液：10%のホルマリン溶液をつくり、その5mℓを過酸化水素とともに煮沸して蟻酸に酸化し、水酸化ナトリウム水溶液で滴定してホルマリン濃度を定めその液を希釈して調製した。

オ ホルムアルデヒド吸収ろ紙：ジエチレングリコールと2%亜硫酸水素ナトリウムを同量混合したものを定量ろ紙に含浸させたもの、又は、吸収液とジエチレングリコールを同量混合したものをガラス繊維ろ紙に含浸させたものを風乾して用いた。

カ ホルムアルデヒド-DNPH誘導体：成書の方法により合成し、エチルアルコールにて再結晶したものをを用いた。

(2) 装置

ア ディフュージョンサンプラー：市販されている成形品(ガステック社製)を用いた。

イ 高速液体クロマトグラフィー：応用分光機器株式会社製UV ILOG・HLC-200型及び波長可変型UV検出器(UV ILOG-5ⅢA型)を用いた。

ウ 分析カラム：ガスクロ工業社製Inertsil-OD S(5μm)カラム250mmを用いた。

エ 暴露装置：前報と同様の装置を用いた。空気圧縮機から乾燥器、活性炭筒を通した定流量の空気を用いて前田と宗森の方法¹⁴⁾またはディフュージョンセル法にて調製したホルムアルデヒドガスを攪拌扇つき暴露装置（内容積10ℓ）に導入した。暴露ホルムアルデヒド濃度は20~150ppbであった。暴露装置の温度は室温とした。

暴露装置内のホルムアルデヒド濃度はKuwataらの方法¹²⁾でホルムアルデヒド以外のアルデヒドが存在しないことを確認後MBTH法¹⁵⁾にて測定した。

(3) 定量操作

ア サンプラーの調製

サンプラーを洗浄、乾燥後サンプリングキャップを完全に閉めた状態から1/4回転ほどゆるめ、中央付近の細孔から細いガラス管を先端に取り付けた注射器を用いて吸収液0.3mℓを注入した。（パッキンが黄色に濃く着色している場合は、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、リン酸を2：2：1で混合したものに一晚浸して脱色してから用いた。）サンプリングキャップを完全に締めて暴露に供した。

なお、ブランクはホルムアルデヒド吸収紙を納めた保護キャップをブランク用のサンプラーにかぶせて、暴露時間中並置した。

イ 定量

サンプリングキャップを1回転ゆるめ、タイゴンチューブのチップを付けたピペットでアセトニトリル6mℓを細孔より注入し、サンプラーを左右に傾けて内容を良く混合した。サンプリングキャップを付けた状態で内容を細孔より注射器でとり、試験管に移した。内容はマイクロシリンジでサンプルインジェクター（Rheodyne Model-7125、サンプルループ内容積20μℓ）を通して高速液体クロマトグラフィーに導入した。定量に用いた波長は365nm、移動相はアセトニトリル/水（3：1）、流量は1.0mℓ/minとした。定性は標準品とのリテンションタイムを比較して行った。定量は合成した標準品を秤取し、それをアセトニトリルに溶解して調製した標準液で得られたクロマトグラムのピークの高さと試料のそれとを比較して行った。

3 結果及び考察

(1) 吸収液

ア 溶媒

ディフュージョンサンプラーに使用する溶媒は、その蒸発損失を考えると1~2日間程度の測定を予定していても、蒸気圧が低いものが望ましい。

これまでは、DNPHをリン酸とアセトニトリルの混合液に溶解して、フィルターなどの担体に含浸させた後、アセトニトリルを気化させて調製したものが吸収剤として用いられている。リン酸の蒸気圧は低く暴露に伴う溶媒のロスが無いが、粘度が高く、反応生成物の拡散が遅くなり、吸収液の吸収抵抗が大きくなるおそれがある。DNPHとアルデヒドとの反応は酸性溶液中で進むため、リン酸と他の溶媒との併用を検討した。エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン等の多価アルコールはDNPHの溶解度が低く、かつ暴露中にホルムアルデヒドが分解生成するため適当ではなかった。結局、今回用いたスルホランの沸点は287℃と高く、DNPHの溶解度もよく、水ともよく混和するので取り扱い上も有利なため採用した。

リン酸もスルホランも吸湿性は弱い。そのため、測定中に吸収液の吸収力が水分の蒸発により低下する（後述）おそれがある。しかし、環境大気中に暴露した時に吸収液量の測定をしたところ、水分の蒸発による損失は僅か（最大で総液重量の10%程度）であった。

イ DNPH濃度

溶媒組成及びDNPHの濃度を変えて、サンプラーを調製し同一条件下でホルムアルデヒドを暴露しその捕集量を比較した。DNPH濃度（0.05~0.5 w/v %）や酸濃度（5M~10M）をその範囲で変えても捕集量の変化はなく、吸収液中の水分の量（7~33 v %）が少ない時の捕集量の低下が認められた（図1）。ホルムアルデヒドはよく水に溶け、短時間なら水がそのまま吸収液としても用いられているほどであって、適当な形でその系からホルムアルデヒドを除去できれば、さらに長い時間の捕集も可能になる。このようなことから、この吸収液での捕集はDNPHとホルムアルデヒドが直接反応するというよりは、まず、ホルムアルデヒドが水に溶解し、そのうちDNPHと反応するという2段階の過程を経ると考えられる。

なお、暴露装置内の湿度は大気中より低かったので、実際の測定に使用する吸収液中の水分量はこの実験より少なくても良い。

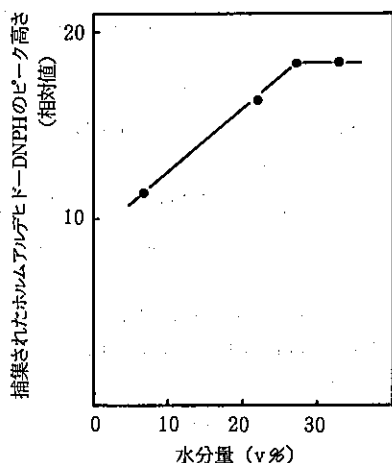


図1 ホルムアルデヒド捕集に及ぼす水分の影響

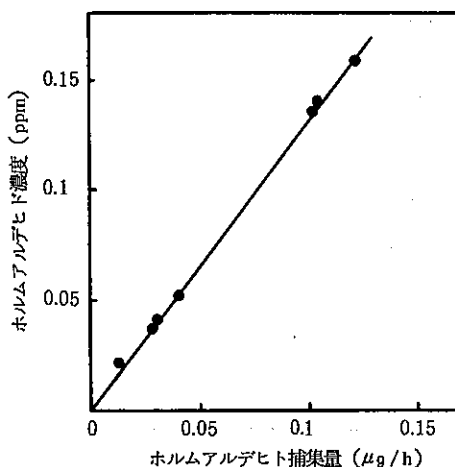


図2 ホルムアルデヒド濃度とホルムアルデヒド捕集量との関係

ウ 吸収液の安定性

フェニルヒドラジンが分解しやすいことは指摘されており、2つのニトロ基により幾分安定化されているが、DNP-Hもそれほど安定な化合物ではない。角脇ら¹⁶⁾はDNP-Hリン酸水溶液から2, 4ジニトロアニリンが分解生成されていることを報告しているが、暴露した吸収液のクロマトグラムからはそれに相当するピークは見られなかった。DNP-H-アルデヒドの生成は可逆的・酸触媒反応であるためDNP-Hの減少の程度によっては捕集量の損失がありうるが、この程度の暴露時間では暴露前後のクロマトグラムを比較したところDNP-Hの減少量は問題にならなかった。従って、DNP-Hの分解による捕集量の低下、DNP-H-ホルムアルデヒドの損失は考慮しなくて良い。1987年5月7日～9日の2日間の測定での捕集量(0.85 μg)を1日ごとの測定のそれと比較したところ1日目(0.50 μg)、2日目(0.42 μg)であった。この差は、2日間測定した方の水分の減少(総吸収液重量の22%)が大きかったことから、ホルムアルデヒド吸収量の低下に起因するものと思われる。

アルデヒドの吸収液として一般に使用されるDNP-H-0.2Nリン酸溶液は密栓しても、せいぜい1週間の保存しかできないが、本吸収液は密栓して保存すれば、1週間後も使用できる。本吸収液の酸濃度が高いためと考えられる。

(2) 測定結果

ア サンプラーの感度

ホルムアルデヒドガスを流して暴露実験を行い、暴露ホルムアルデヒド濃度とサンプラーでの捕集量との関係を求め図2にプロットした。

ホルムアルデヒド捕集量は暴露ホルムアルデヒドガス濃度に比例しており、その比例係数は0.76 μg / ppm · hであった。この値はLydersenの方法¹⁷⁾より臨界圧、臨界温度、及び臨界容積を推定してHirschfelderの式から求めたホルムアルデヒドの空気中での拡散係数⁸⁾0.154 cm² / sec (25°C) 及びサンプラーの諸元から求めた値の0.72 μg / ppm · hと極めて近い。

イ 野外測定

サンプラーを環境科学研究所5階ベランダ(高さ地上22m)に1日暴露し、捕集ホルムアルデヒド量を求めた。その間の平均濃度C_{HCHO} (ppm)を次の式にて計算した。

$$C_{HCHO} = W / (0.76T)$$

但し、Wは捕集したホルムアルデヒド量(μg)、Tは暴露時間(h)である。

本法のブランク値の標準偏差は0.015 μg (n=6)であり、この値の2倍を本法の検出下限界とするとそれは2 ppbであった。また、本法の測定精度を測定値の標準偏差(n=5)から求めると2 ppbであった(いずれ

も24時間測定の場合)。なお、対照とした24時間の測定は、Kuwataらの方法であるが、それより採気流量を絞って用いた。

2つの測定法の差の平均値は2.4ppb、その標準偏差は3.3ppbであった。

また、本法での測定値(Y)とKuwataらの方法での測定値(X)との回帰式は

$$Y = 1.01X + 1.28$$

$$r = 0.92 \quad (n=8)$$

であり、測定法の精度を考慮するとよく一致している(図3)。

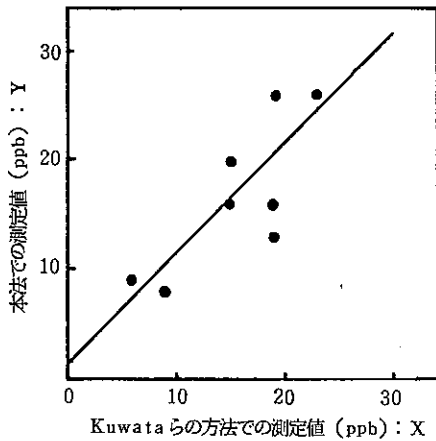


図3 本法とKuwataらの方法との測定値の比較

4 まとめ

ディフュージョンサンプラーを用いた環境大気中のホルムアルデヒド測定法を開発した。スルホランーリン酸-水-DNPH組成の吸収液を用いた結果、24時間の測定が可能であり、その検出下限界は2ppbである。これは、同じタイプのサンプラーに比べて測定可能時間が長く、測定下限界も低くなっている。これにより、これまで開発されてきたNO₂、NO_x、SO₂、NH₃のディフュージョンサンプラーが活用されているような精度の高い多点同時測定等の調査が、ホルムアルデヒドを対象としても可能となった。

参考文献

1) 松村年郎他：東京都霞ヶ関における空気中のホル

ムアルデヒド濃度，日本化学会誌，540，(1979)

2) 岩村 学：室内空気汚染に関する研究，大気汚染学会誌，21，236 (1986)

3) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法について—NO₂測定への応用—，第19回大気汚染学会講演要旨集，328 (1978)

4) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法(1)—NO₂の測定—，大気汚染学会誌，20，394 (1985)

5) 椎名康夫：区の大気行政に適した簡易測定器の実用化—大気中のSO₂の測定—，東京都環境行政交流会誌，8，43 (1985)

6) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法について(7)—比色によるNO_xの測定—，第25回大気汚染学会講演要旨集，608 (1984)

7) 石井康一郎，青木一幸：ディフュージョンサンプラーを用いた大気中アンモニア濃度の測定，東京都環境科学研究所年報，39 (1986)

8) 青木一幸：二酸化窒素簡易測定法の開発，東京都公害研究所年報，38 (1980)

9) K.L.Geisling et al. : A Passive Sampling Devise For Determining Formaldehyde In Indoor Air , Environment International 8, 153 (1982)

10) Jan-Olef Levin et al. : Determination of Sub-Part-Per-Million Levels of Formaldehyde in Air Using Active or Passive Sampling on 2, 4 -Dinitrophenylhydrazine-Coated Glass Fiber Filters and High-Performance Liquid Chromatography, Anal. Chem. 57, 1032 (1985)

11) Jan-Olef Levin et al. : A Passive Sampler for Formaldehyde in Air Using 2, 4-Dinitro-phenylhydrazine-Coated Glass Fiber Filters, Environ. Sci. Technol. 20, 1273 (1986)

12) K. Kuwata et al. : Determination of Aliphatic Aldehydes in Air by Liquid Chromatography, Anal. Chem. 55, 2013 (1983)

13) 新実験化学講座13巻 有機構造(1) P.68 日本化学会編 丸善

14) 前田泰昭，宗森 信：低濃度ホルムアルデヒド標準

- ガス連続発生方法, 大気汚染学会誌, 21, 440 (1986)
- 15) T.R. Hauser, R.L.Cummins : Increasing Sensitivity of 3-Methyl-2-Benzothiazolone Hydrazone Test for Analysis of Aliphatic Aldehydes in Air, Anal. Chem. 36, 679 (1964)
- 16) 角脇 怜他 : DNPH法によるアセトアルデヒドのガスクロマトグラフ分析におよぼす2, 4-DNAの影響とその除去, 愛知県公害調査センター所報, 5, 139 (1977)
- 17) 化学工学便覧(改訂三版) P.12 化学工学協会編, 丸善