

## テクニカルレター

実地試験による室内空気中のホルムアルデヒドの測定における  
パッシブサンプラーとアクティブサンプラーとの比較北見 秀明<sup>®1</sup>, 渡辺 哲男<sup>2</sup>, 北原 滝男<sup>3</sup>, 石原 良美<sup>3</sup>, 高野 二郎<sup>3</sup>Comparison between passive and active samplers for the determination of  
formaldehyde in indoor air by field testHideaki KITAMI<sup>1</sup>, Tetsuo WATANABE<sup>2</sup>, Takio KITAHARA<sup>3</sup>,  
Yoshimi ISHIHARA<sup>3</sup> and Jiro TAKANO<sup>3</sup><sup>1</sup> Sougou Kankyou Bunseki Co., Ltd., 1-13-2, Kamoi, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-0003<sup>2</sup> Department of Resources and Environmental Science, School of Humanities and Culture, Tokai University, 1117, Kitamaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292<sup>3</sup> Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 1117, Kitamaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292

(Received 27 February 2003, Accepted 27 June 2003)

我が国の公定法では、室内空気中のホルムアルデヒド (HCHO) の測定においてアクティブサンプラーとパッシブサンプラーが認められている。また両法どちらのサンプリング方法を用いても HCHO の判定基準は  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  となっている。そこで水質検査室内における実地試験により、両法の比較を行った。その結果、まず 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 誘導体化法を用いた高速液体クロマトグラフィー/紫外分光光度法による HCHO-DNPH の測定において、本測定条件下ではその検出限界は  $S/N=3$  で  $0.0025 \text{ mg l}^{-1}$  であった。また検量線の直線性は  $0.005 \sim 0.5 \text{ mg l}^{-1}$  で相関係数  $0.999 \sim 1$  が得られ、良好であった。次にサンプリング方法の検討では、両法で測定値に差が生じることが確認できた。

**Keywords :** formaldehyde (HCHO); sampler; HPLC-UV; 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH); indoor air; field test.

## 1 はじめに

近年、電力等に対する省エネルギーの意識から、気密性の高い建築物が増加し、技術の進歩により住宅やビルの建材・内装材として多くの新素材が開発され使用されるようになってきた。その影響で、住宅やビルの建材からホルムアルデヒド (formaldehyde, HCHO) や揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, VOCs) などの化学物質が放散されるようになり、屋外よりも室内のほうがこれら

物質の濃度が高くなってきている。特にこれら化学物質による人体への影響が問題となっており、シックハウス症候群と呼ばれる現象が顕在化してきたことにより、室内濃度のモニタリングが重要視されてきた<sup>1)~3)</sup>。

このシックハウス症候群において、我が国で最初に問題となった化学物質に HCHO がある。この HCHO の測定には、公定法<sup>4)~6)</sup>で規定されている黄色の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-dinitrophenylhydrazine, DNPH) で誘導体化 (2,4-dinitrophenylhydrazone, ヒドラジン誘導体) して高速液体クロマトグラフィー/紫外分光光度法 (HPLC-UV) で行うことが多い。また、これらの測定における検討は各種測定機関で行われている<sup>7)</sup>。

室内の HCHO の捕集には、公定法<sup>4)~6)</sup>で規定されている、アクティブサンプラーによる DNPH 含浸カートリッ

<sup>1</sup> 株式会社総合環境分析技術部: 226-0003 神奈川県横浜市緑区鴨居 1-13-2

<sup>2</sup> 東海大学教養学部人間環境学科: 259-1207 神奈川県平塚市北金目 1117

<sup>3</sup> 東海大学理学部化学科: 259-1207 神奈川県平塚市北金目 1117

ジを用いた方法が主に用いられている。また最近では、ポンプやガスメーターを必要としない簡易測定法として、DNPH 含浸パッシブサンプラーを用いるようになってきた<sup>8)9)</sup>。これら捕集方法についての検討は、公定法<sup>10)</sup>として採用されたチャンバー試験で行った結果が多い<sup>11)~13)</sup>。しかし小型や大型のチャンバー試験の結果は、汚染物質の発生源からの拡散が起こりやすく、定常状態での検討であり、更に捕集時間を合わせた上で測定を行っているため、パッシブサンプラーとアクティブサンプラーとの関係において良い HCHO 濃度の一致や濃度の相関関係が得られるが、通常の室内においては温度や湿度等を保持したとしても、汚染物質が非定常状態で存在している可能性もあるため、必ずしもそれぞれの濃度の一致が得られるとは限らない。しかも個人暴露による人体への影響は、通常の生活環境で起こるため、強制的に密閉状態にして汚染物質を拡散させて濃度を測定したとしても、発生源の特定等を含め人体への影響の解明にはつながりにくい。また、DNPH は HCHO 以外にもカルボニル基 (-CHO) を有する物質にはすべて反応してしまう上に、室内環境によってはその他の共存物質が存在するため、測定において妨害を起こす可能性もある。

最近、新たに我が国の厚生労働省<sup>14)</sup>及び文部科学省<sup>15)</sup>において、シックハウス関連の検査方法が告示された。それらによると、採取時間は吸引方式(アクティブサンプラー)では30分間で2回以上、拡散方式(パッシブサンプラー)では8時間以上とするとなっている。また判定基準(規制値)はどちらの方法でも HCHO は  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  (0.08 ppm) 以下であることとしている。これらによると、採取方法に差がないことから、規制値が同じであることが前提条件と判断できる。もしもこれらの公定法<sup>14)15)</sup>で測定を行って、採取方法によって測定値に差が生じるとしたら、各検査機関において実務上、測定方法の判断にたいへん苦慮することになる。

そこで本研究では、HCHO の捕集及び測定妨害物質であるカルボニル基を有するアセトン等の有機溶剤が微量に存在すると思われる水質検査室内において、実務中の場合と同様に適宜に換気を行いながら HCHO の人為発生源を設置した実地試験を行い、HPLC-UV 測定によるパッシブサンプラーとアクティブサンプラーとの比較を行ったので、その結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

HCHO-DNPH 標準品はアセトニトリルに溶かして  $100 \mu\text{g ml}^{-1}$  に調製してある関東化学製の環境分析用を使用した。またアセトニトリルは関東化学製の HPLC 用を使用し、人為発生源として使用したホルムアルデヒド溶液(ホ

ルマリン)は国産化学製の試薬特級(含量 35%)を使用した。その他の試薬に関しては、和光純薬製の試薬特級を使用した。また分析に用いた水は、オートスチール(ヤマト科学製 YG221)により精製した蒸留水 ( $0.2 \mu\text{S/cm}$  以下)を使用した。

$10 \mu\text{g ml}^{-1}$  の標準原液は、 $100 \mu\text{g ml}^{-1}$  の HCHO-DNPH 標準品からアセトニトリルを溶媒として用時調製した。この標準原液を適宜アセトニトリルで希釈し、各濃度段階の標準液を用時調製し使用した。

### 2.2 測定装置及び条件

HPLC システムは、ポンプ (655A-11)、紫外分光光度検出器 (655A-21)、カラムオープン (L-7300, 以上、日立製)、記録計 (C-R6A, 島津製)を使用した。測定条件は以下のとおりである。カラム、関東化学製 (Mightysil RP-18 GP,  $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$ , 粒径  $5 \mu\text{m}$ ); カラムオープン温度,  $40^\circ\text{C}$ ; 溶離条件, アセトニトリル-水 = 70 : 30%; 溶離液流量,  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ ; 測定波長,  $360 \text{ nm}$ ; 注入量,  $20 \mu\text{l}$ 。

また、HCHO-DNPH の定量には、絶対検量線法により検量線を作成し、定量した。

### 2.3 パッシブサンプラー及びアクティブサンプラーの捕集装置及び条件

パッシブサンプラーは市販の DSD-DNPH (SUPELCO 製)を使用し、アクティブサンプラーは市販の Sep-Pak DNPH-Silica (long body, Waters 製)を使用した。またオゾンは、空気中のアルデヒドの測定の際に、DNPH 誘導体化を妨害することが知られている<sup>9)12)</sup>。そのオゾンをヨウ化カリウムで除去するためによく使用されるオゾンスクラバーは、パッシブサンプラーとの測定条件を等しくするために使用しなかった。アクティブサンプラー捕集時のガスメーターは DRY TEST GAS METER DC-1 (SHINAGAWA 製)を使用し、吸引ポンプは G-5DA (SINKU KIKO 製)を使用した。

パッシブサンプラーで捕集した HCHO の検液の作製手順を以下に示した。まず、24 時間静置したパッシブサンプラーに捕集された HCHO は、DNPH と反応し DNPH 誘導体 (HCHO-DNPH) になる。これをアセトニトリルで溶出し、アセトニトリルで 5 ml に定容した後、HPLC-UV により測定した。

アクティブサンプラーでの捕集は公定法<sup>4)~6)</sup>に従って行った。HCHO の検液の作製手順はパッシブサンプラーと同様に行った。ガス吸引量は 30 l とした。また、室内空気の濃度計算方法は既報<sup>4)~6)8)9)</sup>と同様に行った。

### 2.4 サンプルング

2003 年 2 月 12・13 日及び同年同月 15・16 日に(株)総

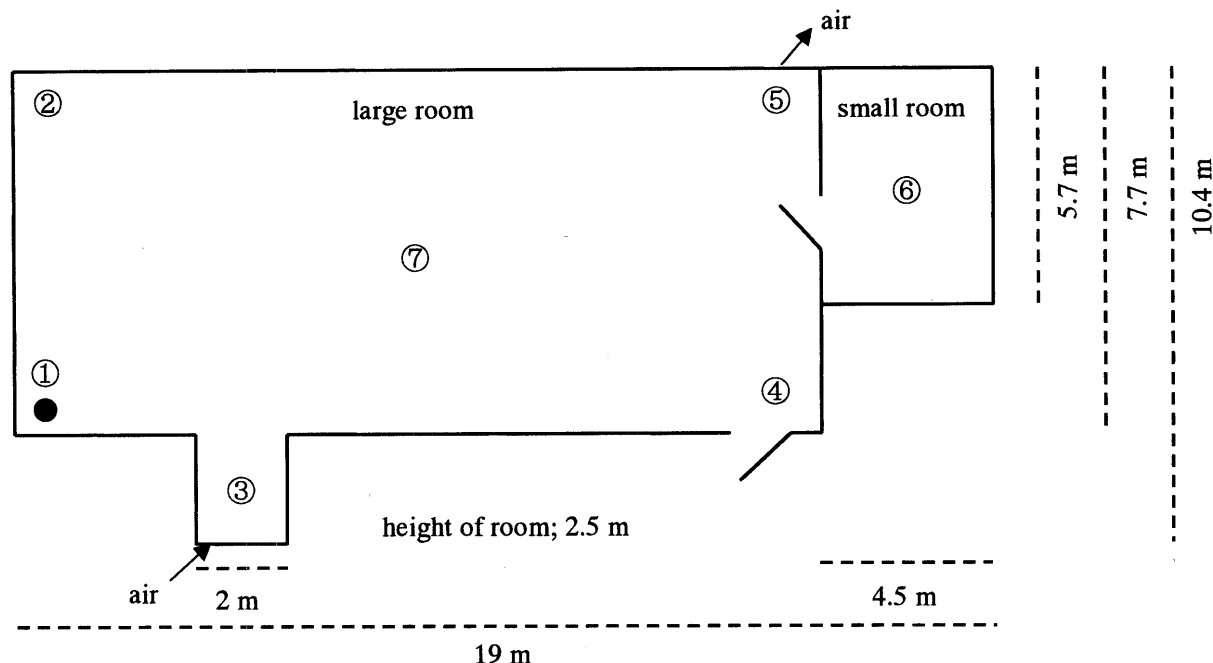


Fig. 1 Schematic view of the experimental small and large rooms

①～⑦: sampling point; ●: HCHO emission point

合環境分析内の大小2つの水質分析検査室（以下、検査室）でサンプリングを行った。検査室の平面見取り図をFig. 1に示した。また、この検査室の窓についてはFig. 1に示していないが、気密性は高く、サンプリング中は窓の開閉は行わなかった。

捕集地点の①～⑤は側面の壁から約50 cm離れた地点であり、⑥、⑦は各部屋の中心とした。大きい検査室は出入り口、換気口、空調があり、小さい検査室は出入り口、空調がある。空調は四方に風が放出されるようになっており、各部屋の中央の天井にある。出入り口の人の出入りは、昼間（約8時30分～17時）は1時間に1回程度あり、夜間（約17時～8時）は人の出入りが無い状態とした。またHCHO発生源として、100 mlのビーカーに含量35%のホルマリンを50 ml入れ、地点①に24時間放置した。

パッシブサンプラーの場合は、実験を始めてから24時間後に回収して、その直後にHPLC-UVにより測定した。アクティブサンプラーの場合は実験を始めてから1時間後に7地点同時に公定法<sup>4)～6)</sup>どおり一定流量で30 l捕集し、その直後にHPLC-UVにより測定した。更に、アクティブサンプラーの場合は24時間後にも同様に捕集・測定を行った。また両検査室でのサンプリング及びHPLC-UV測定時の温度は、約17℃、湿度約40%、大気圧101.5 kPaでは一定であった。

### 3 結果と考察

#### 3.1 HPLC-UV 測定

アセトニトリルを溶媒としたHCHO-DNPH標準液及びアクティブサンプラーカートリッジとパッシブサンプラーカートリッジの空試験のクロマトグラムをFig. 2に示した。

まず(a), (b)の結果から分かるように、標準液ではHCHO-DNPHの保持時間は約6.4分であり、約7～8分でベースラインが安定した。しかし(c), (d)の結果からも分かるように、DNPH含浸のカートリッジの空試験においては15分ではベースラインが安定しなかった。また空試験でHCHO-DNPHが検出され、アクティブサンプラーではアセトニトリルで5 mlに定容した検液中の濃度で平均 $0.010 \text{ mg l}^{-1}$  ( $n=5$ )、パッシブサンプラーでは平均 $0.005 \text{ mg l}^{-1}$  ( $n=5$ )であった。

次に、HCHO-DNPH標準液を0.005, 0.01, 0.05, 0.1,  $0.5 \text{ mg l}^{-1}$ に調製したものの5点から絶対検量線法により検量線を作成した。本測定条件下ではHCHO-DNPHにおいて検量線の良好な直線性（相関係数 $r=0.999\sim 1$ ）が得られた。このときのHCHO-DNPHの検出限界は $S/N=3$ で $0.0025 \text{ mg l}^{-1}$ であった。また $0.01 \text{ mg l}^{-1}$ の標準液を繰り返し測定（ $n=10$ ）した結果、相対標準偏差が $0.93\sim 1.10\%$ であった。

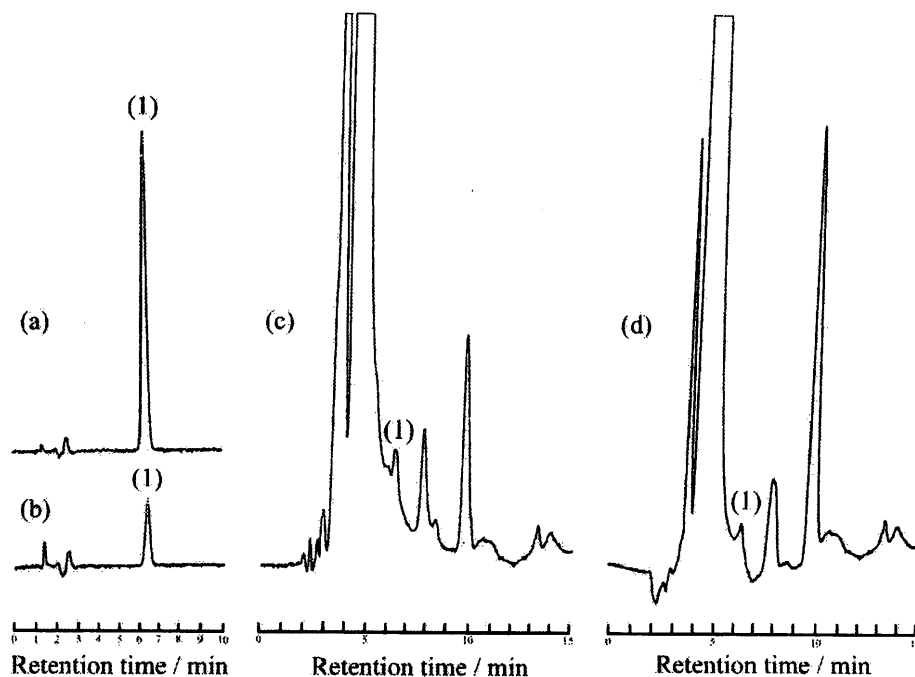


Fig. 2 HPLC-UV Chromatogram of HCHO-DNPH (20  $\mu$ l injection)

(1): HCHO-DNPH; (a): standard ( $0.05 \text{ mg l}^{-1}$ ); (b): standard ( $0.01 \text{ mg l}^{-1}$ ); (c): blank test of an active sampler; (d): blank test of a passive sampler

### 3.2 実地試験

Fig. 1 に示したそれぞれの検査室において, HCHO の人為発生源を設置した室内空气中の HCHO 濃度の実測を行った.

まず, 測定点 ⑦ の HCHO を測定したときのクロマトグラムを Fig. 3 に示した. Fig. 3 は, Fig. 2 の (c), (d) と同様にアセトニトリルで 5 ml に定容したときの検液を無希釈で測定し, インテグレーターの拡大レベルも同じにしたときの図である. 定量の際には, この検液を検量線の範囲内にまで希釈を行った後に測定した.

この結果から分かるように, HCHO 以外のカルボニル基を有する化合物, DNPH の残存物質及びその他の共存物質が存在していると思われるピークが数多く検出された. また, このときの大小 2 つの検査室のアセトンの濃度は  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  以下であったが, Fig. 3 から明らかなように, その影響は現れた.

次に, Fig. 1 に示した各捕集地点 (①~⑦) における各捕集法による測定値を Table 1 に示した. この結果から明らかなように, パッシブサンプラーによる測定結果は, 発生源の近くの ① と大きな検査室の中心地点の ⑦ で他の測定点より若干濃度が高くなってはいるものの, その他の各地点においてはほぼ同じ濃度を示した. それに対してアクティブサンプラーによる測定結果は, 各地点によって大きな濃度の偏りが見られた. 特に当然の現象として発生源において規制値の  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  近くの  $56.8 \sim 97.7 \mu\text{g m}^{-3}$

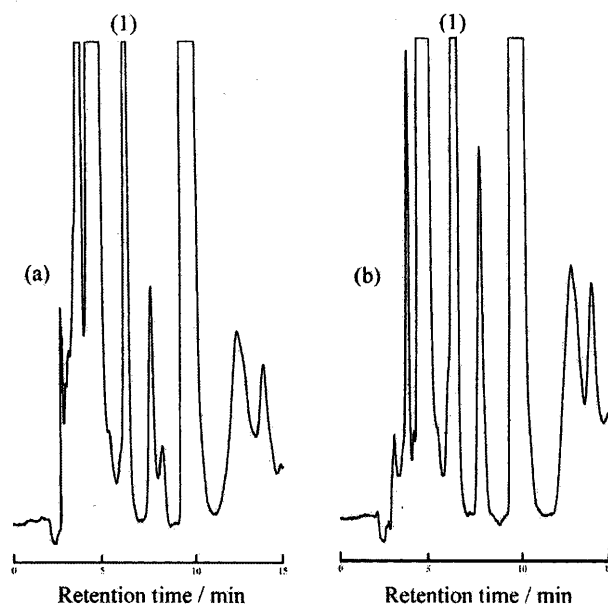


Fig. 3 HPLC-UV Chromatogram of indoor air at sampling point 7 (20  $\mu$ l injection)

(1): HCHO-DNPH; (a): active sampler; (b): passive sampler

を示した. また濃度の偏りの結果を見ると, ②, ④ において濃度が低くなり, 通気口からの外気の流れに沿って発生源からの濃度の変動が見られ, 室内において HCHO が複雑に対流していると思われる結果が得られた. よって室

Table 1 Results of field-measurement of HCHO in the small and large rooms by passive and active samplers

| Sampling point | Concentration of HCHO/ $\mu\text{g m}^{-3}$ (Feb. 12-13, 2003/Feb. 15-16, 2003) |                                    |                                     |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|                | Active sampling<br>(after 1 hour)                                               | Active sampling<br>(after 24 hour) | Passive sampling<br>(after 24 hour) |
| ①              | 97.7/96.9                                                                       | 56.8/69.1                          | 18.6/20.8                           |
| ②              | 0.3/1.6                                                                         | 0.4/2.3                            | 14.5/18.5                           |
| ③              | 1.5/2.4                                                                         | 2.2/3.5                            | 14.9/19.1                           |
| ④              | 0.1/1.1                                                                         | 0.3/1.9                            | 14.5/18.3                           |
| ⑤              | 1.8/2.7                                                                         | 2.4/3.1                            | 15.2/18.9                           |
| ⑥              | 1.2/2.1                                                                         | 2.3/2.4                            | 5.9/7.8                             |
| ⑦              | 6.3/8.6                                                                         | 11.4/10.6                          | 17.6/19.2                           |

内に発生源があった場合, 大きい検査室においてはパッシブサンプラーとアクティブサンプラーとの測定値の一致は得られなかった. また小さい検査室では HCHO の発生源がないために, 両サンプリング方法で低い値となり, パッシブサンプラーとアクティブサンプラーとの測定値の差は大きい検査室ほど見られなかった. しかし, 常にアクティブサンプラーのほうが低い測定値を示した. これらの結果は, 他の日に数回同様の調査を行った場合においても同様であった.

これらの結果から, 実地試験において, JIS 等の公定法によるアクティブサンプラーによる捕集と簡易測定法であるパッシブサンプラーによる捕集とでは測定値に差が生じることが確認できた. またアクティブサンプラーによる測定の結果, 室内における発生源からの拡散は, 実験開始後 1 時間程度では発生源近傍 (測定点 ①) が高く, 他の室内各測定点 (測定点 ②, ③, ④, ⑤, ⑦) では発生源近傍の 1~3% 程度と低かった. この状況は 24 時間後に再測定した場合もその傾向に変化はなかった. パッシブサンプラーでは, この傾向は見られず, 一部の隔離された小部屋 (測定点 ⑥) 以外では比較的濃度変動は小さかった.

## 文 献

- 1) 松村年男, 安藤正典: 資源環境対策, **31**, 15 (1995).
- 2) 花井義道, 陳 永紅, 中西順子: 横浜国大環境研紀要, **22**, 1 (1996).
- 3) 松木秀明: 大気環境学会誌, **33**, A19 (1998).
- 4) US Environmental Protection Agency: EPA method TO-11 (1988).
- 5) JIS K 0303, 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法 (1993).
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課: “有害大気汚染物質測定法マニュアル”, (1997).
- 7) 今村 清, 江口正治, 大平修平, 白國忠志, 竹中規訓, 田代恭久, 立花茂雄, 平井恭三, 藤方 豊, 矢坂裕太: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 73 (2003).
- 8) US Environmental Protection Agency: EPA method IP-6C (1990).
- 9) S. Uchiyama, S. Hasegawa: *Atmos. Environ.*, **33**, 1999 (1999).
- 10) JIS A 1901, 小型チャンバー法による測定方法 (2003).
- 11) G. E. Myers, M. Nagaoka: *Forest Prod. J.*, **31**, 39 (1981).
- 12) 関根嘉香, 佛願道男, 白杵英俊, 北原滝男: 環境化学, **11**, 511 (2001).
- 13) 石丸 章: 神奈川県産業技術総合研究所報告, **8**, 56 (2002).
- 14) 厚生労働省: 第 9 回シックハウス問題に関する検討会中間報告 (2002).
- 15) 文部科学省: 文部科学省スポーツ・青少年局長「学校環境衛生の基準」裁定一部改訂 (2002).