

アルデヒドおよびVOC捕集用拡散型サンプラーの検討

(横浜国立大学大学院環境情報学府・研究院) 光崎 純、佐藤 茂弥、中井 里史 (横浜市環境科学研究所) 白砂 裕一郎、平野 耕一郎

【はじめに】

近年、アルデヒドやトルエン、キシレン等の揮発性有機化合物(VOC)といった室内空気汚染物質による健康影響が懸念されており、室内環境の測定や個人曝露量測定が重要となっている。一般的な測定法として、ポンプによるサンプリングがあげられるが、電源の確保、騒音対策といった問題がある。拡散型サンプラーを使用したサンプリングでは、このような問題がほとんどないが、捕集速度(捕集性能)に関する検討がまだまだ十分とは言えない。市販の拡散型サンプラーであるが、アルデヒド用は2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)が担持されたシリカゲル等に化学吸着させて捕集し、VOC用は活性炭等に物理吸着させて捕集している。これまで、市販されているアルデヒド用およびVOC用の拡散型サンプラーについて拡散理論を基に捕集速度を評価し、その構造が明確なものであるならば、理論式に従って捕集されることを既に明らかにした^{1),2)}。一方、通常、アルデヒドとVOCを同時に捕集する場合は、二種類のサンプラーを用意する必要がある。本研究では、これまでの知見を利用してアルデヒドとVOCの両方を、一つの拡散型サンプラーで同時に安定して捕集・測定する方法を提案するとともに、このサンプラーの理論式に基づく捕集速度・捕集性能を、試験ガスによる曝露実験も行い検討した。

【実験】

サンプラー: アルデヒド測定にはDNPH含浸シリカゲルを、VOC測定には吸着剤として、加熱脱着用にグラファイトカーボンを、溶媒抽出用に椰子柄活性炭を直径13.2mm、深さ3.40mmのステンレス製トレイに充填した。このトレイ型カートリッジをNO_x、O₃測定用の拡散型サンプラー(横浜市環境科学研究所³⁾)に取り付けた。

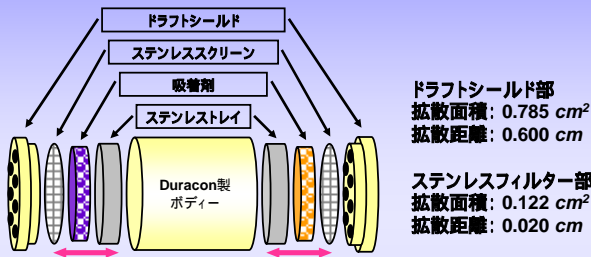


図1 サンプラー概略図

試験ガス: ホルムアルデヒド(523~556ppb)、トルエン(76~190ppb)、キシレン(66~293ppb)、ベンゼン(82~326ppb)の試験ガスを蒸気拡散法により発生させ目的濃度で使用した。発生濃度は、間欠的な測定としてポンプによる吸引採取で、連続的な測定として非メタン炭化水素計で確認した。蒸気拡散法の理論からも計算により発生濃度を算出した。曝露チャンパー: 350Lの体積を持つ大型チャンパーに試験ガスを導入し、ガス濃度が目的濃度で十分に安定した段階でサンプラーを導入した。曝露時間: 8時間および24時間とした。分析: アルデヒドカートリッジ試料は、アセトニトリルで抽出し、HPLCで分析した。VOCカートリッジ試料は、加熱脱着、二硫化炭素溶媒抽出共にGC/FIDを使用して分析した。検量線: 相平衡法で作成した。

【捕集速度(サンプリングレート:SR)】

拡散型サンプラーから濃度を算出するには、ポンプサンプリングと同様に捕集速度が必要となる。拡散型サンプラーの捕集原理は、物質の分子拡散によるものであるため、物質が濃度の高い方から低い方へ移動する速度が捕集速度(サンプリングレート)となる。

◆理論的サンプリングレート算出法

分子拡散の定義におけるFickの拡散第一則から理論的にサンプリングレートが算出可能である。そのため、SR_{theoretical}(mL/min)を求めるとともに、サンプラーの拡散面積A(cm²)及び拡散距離Z(cm)、拡散係数D₁₂(cm²/sec)を式に導入することで算出できる。

$$SR_{theoretical} = \frac{60 \times A \times D_{12}}{Z} \quad \text{式}$$

拡散係数D₁₂が求められていない物質も多く存在しているため、より多くの物質に対応できるように実験値と良く符合し、物質の構造から拡散係数が推算可能な藤田の式(式⁴⁾)を用いることで拡散係数D₁₂を算出した。

$$D_{12} = \frac{0.00067 \times T^{1.83}}{\left[\left(\frac{T_c}{P_{c1}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_c}{P_{c2}} \right)^{1/3} \right]^3} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad \text{式}$$

T_cは臨界温度(K)、P_cは臨界圧(atm)、Tは測定時の温度(K)、Mは分子量(g/mol)であり、臨界温度T_cと臨界圧P_cは、下記の臨界定数算出式(式⁵⁾)から算出した。

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T + (\sum \Delta T)^2} \quad \text{式} \quad P_c = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad \text{式}$$

T_bは沸点(K)であり、T及びPは、臨界定数算出用加算因子より物質の構造から算出した。

これら ~ 式を用いることで、一般的な室内に存在すほとんどの揮発性物質と分子拡散現象に基づいて作製されている本拡散型サンプラーにおいて理論的にSRが算出可能である。

◆実験的サンプリングレート算出法

機器分析より求めた捕集物質の重量W(mg)と曝露時間T_i(min)、チャンパー内濃度C(mg/m³)から以下の式を用いて実験によるSR_{measured}を算出した。

$$SR_{measured} = W / (C \times T_i)$$

本報告では、理論的に算出したSR_{theoretical}と曝露実験の結果から算出したSR_{measured}を比較することで、サンプラーの性能を評価した。

【結果と考察】

表1に、ホルムアルデヒドの物理特性とサンプラー構造から算出した理論SR、および曝露実験から得られたSRを示す。

表1 ホルムアルデヒド 分子量30.03g/mol、沸点-19.5、拡散係数0.1517(cm²/sec)

試験導入時の前処理方法	試験ガスの曝露条件		理論SR (mL/min)	実験SR	
	温度 (°C)	湿度 (%)		8時間曝露 (mL/min)	24時間曝露 (mL/min)
溶媒抽出法	23.0	0	9.76	9.45	9.67
	23.0	0			
	23.0	50			

◆理論値と実験値が濃度換算で3%以内の偏差であった。ホルムアルデヒドは化学吸着による捕集であり、前処理時の抽出によるロスが少なく再現性がある抽出が可能であるため、理論値と実験値が一致したものと考えられる。よって、拡散理論に従い、安定した捕集・測定が本サンプラーで可能であると考えられる。

表2~表4に、VOCの各物質における物理特性とサンプラー構造から算出した理論SR、および曝露実験から得られたSRを示す。

表2 トルエン 分子量92.13g/mol、沸点110.8、拡散係数0.0767(cm²/sec)

試験導入時の前処理方法	試験ガスの曝露条件		理論SR (mL/min)	実験SR	
	温度 (°C)	湿度 (%)		8時間曝露 (mL/min)	24時間曝露 (mL/min)
加熱脱着法	23.0	0	5.12	2.73	1.11
	23.0	0		** ** *	4.70
	23.0	50		4.94	3.41
溶媒抽出法	23.0	0	4.94	3.41	3.58
	23.0	0			
	23.0	50			

*加熱脱着と溶媒抽出では、同じトレイの形状が異なるため、理論SRが若干異なる。

表3 キシレン 分子量106.16g/mol、沸点139.3、拡散係数0.0672(cm²/sec)

試験導入時の前処理方法	試験ガスの曝露条件		理論SR (mL/min)	実験SR	
	温度 (°C)	湿度 (%)		8時間曝露 (mL/min)	24時間曝露 (mL/min)
加熱脱着法	23.0	0	4.48	2.21	1.59
	23.0	0		4.32	2.29
	23.0	50		4.32	2.89
溶媒抽出法	23.0	0	4.32	2.89	3.29
	23.0	0			
	23.0	50			

*加熱脱着と溶媒抽出では、同じトレイの形状が異なるため、理論SRが若干異なる。

表4 ベンゼン 分子量78.11g/mol、沸点80.1、拡散係数0.0897(cm²/sec)

試験導入時の前処理方法	試験ガスの曝露条件		理論SR (mL/min)	実験SR	
	温度 (°C)	湿度 (%)		8時間曝露 (mL/min)	24時間曝露 (mL/min)
加熱脱着法	23.0	0	5.98	5.54	2.84
	23.0	0		** ** *	** ** *
	23.0	50		5.77	2.94
溶媒抽出法	23.0	0	5.77	2.94	3.25
	23.0	0			
	23.0	50			

*加熱脱着と溶媒抽出では、同じトレイの形状が異なるため、理論SRが若干異なる。

◆加熱脱着法において、理論値と実験値が一致しない理由として、本サンプラーでは、サンプリング後の吸着剤を加熱脱着チューブに充填し直して脱着プロセスを行うため、通常の加熱脱着チューブによるサンプリングと異なり、対象物質が吸着した吸着剤がチューブ全体に分布するため、加熱時間を長めに行っても全てを脱着させることが出来ないと考えられる(図2)。特に、曝露時間が24時間の結果では、全ての物質において実験値が理論値より小さいことは、捕集重量が増加したために脱着がさらに不十分となったと考えられる。

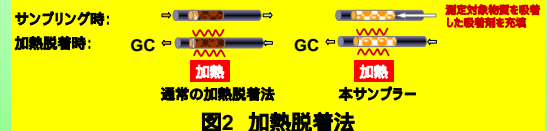


図2 加熱脱着法

◆溶媒抽出法において、理論SRと実験SRが一致するものも見られたが、ほとんどが一致しなかった。その理由として、抽出溶媒の量(本実験では2mL)が少なく、捕集量が少ない場合に、相平衡が吸着剤側に傾くためと考えられる。低濃度域(標準溶液濃度: 0.0μg/mL ~ 1.0μg/mL)での相平衡における検量線の直線性を確認した結果(図3)、曲線となった。抽出量を4mLとした場合での検量線を作成した結果、少し曲線であるものの、2mLよりも直線性が得られた。したがって、曝露時間が短く、捕集量が少ない場合には、捕集剤の量に対して適切な溶媒量を用い抽出することが必要である。固液抽出の場合、抽出時の温度などの環境条件や捕集量によって抽出効率が変化することが懸念されるため、今後、最適な抽出溶媒の量、捕集量を考慮した曝露時間などについて検討が必要である。これらを考慮することで、理論SRと実験SRが一致すると考えられる。

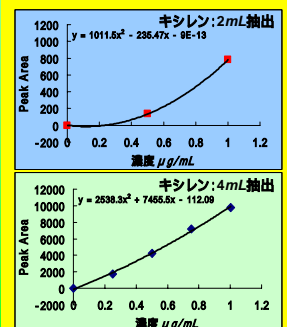


図3 抽出溶媒量の違い

【まとめ】

- ◆ホルムアルデヒドについては、拡散理論に従い安定した捕集・測定が可能であることが明らかとなった。
- ◆VOCの加熱脱着法について、加熱脱着チューブに充填し直した脱着プロセスにおいてはVOCの脱着が不十分であることが明らかとなった。
- ◆VOCの溶媒抽出法について、最適な抽出溶媒の量、捕集量を考慮した曝露時間について検討することで、理論SRと実験SRが一致すると期待できる。

【参考文献】

1. 光崎純他: VOC用拡散型サンプラーの理論的サンプリングレートの算出法の検討. 2003, 平成15年室内環境学会論文発表要旨集
2. 佐藤茂弥他: 拡散型サンプラーにおけるアルデヒド類・ケトン類捕集性能と理論的サンプリングレートの算出. 2004, 日本環境管理学会・室内環境学会合同研究発表会講演要旨集
3. 平野耕一郎他: 短期曝露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO、NO₂、SO₂、O₃およびNH₃濃度の測定方法. 2002, 横浜市環境科学研究所報告書
4. 佐藤一雄: 物理定数推算法. 1972, 丸善
5. 化学工学協会: 化学工学便覧. 1978, 丸善