

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

Theoretical determination of the sampling rates for
diffusion-type aldehyde and ketone samplers

佐藤茂弥、光崎純、中井里史(横浜国立大学大学院)
Sigeya Sato, Jun Kouzaki, Satoshi Nakai
平野耕一郎、白砂裕一郎(横浜市環境科学研究所)
Koichiro Hirano, Yuichiro Shirasuna

keywords : Aldehydes, Ketones, Diffusion sampler, Indoor air
アルデヒド類、ケトン類、拡散型サンプラー、室内空気

< 緒言 > 一般居住環境中にはホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物が存在し、シックハウス症候群などの原因物質であるとされている。このような物質を捕集・測定するために、安価で被験者に対し負担の少ない拡散型サンプラーが開発されてきたが、サンプラー構造や測定物質による捕集速度 (SR) の違いなどに関する検討はあまり行われていない。その理由としては、任意の標準ガスを一定濃度で発生させることが難しいことや、大型のチャンバーがないため安定した実験環境を作れないことがあげられる。そのため、求めたい物質の正確な捕集速度(SR)がわからない場合には、他物質のSRを代用するなどといった現状がある。本研究では、アルデヒド類・ケトン類サンプラーを取り上げ、サンプラー構造から拡散理論に従った理論的なSR算出方法を検討することを目的とする。理論的に得たSRが妥当であるかを調べるため、蒸気拡散法を用いて発生させた標準ガスを400Lの大型チャンバーに導入し、拡散型サンプラーに既知量の物質を曝露させることにより、SRを実験から求めた。さらに、理論的および実験的に得たSRと文献等に報告されているSRとを比較した。

< 方法 >

1. チャンバー実験

標準ガス : 蒸気拡散法を用いて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの標準ガスを発生させ目的濃度に希釈した。発生濃度はPIDで常時モニターした。

サンプラー : 市販されている注射筒型サンプラー3種(以下L,S,X)、チューブ型サンプラー2種(以下tube01,tube02)、バッチ型サンプラー1種(以下batch)の3形態、6種のサンプラーを用いた。

チャンバー : 約400Lの体積を持つチャンバーに標準ガスを導入し、チャンバー内のガス濃度が安定した段階で各サンプラーを導入した。

曝露時間 : バッチ型サンプラーについては8時間および1日、その他のサンプラーは1日および7日間曝露させた。

分析 : DNPHサンプラーはアセトニトリルで抽出を行い、HPLCを使用して分析を行った。

2. 理論的SRの算出方法

拡散型サンプラーは、物質が濃度の高いほうから低いほうへ移動する現象(分子拡散)を利用して作成されている。この分子拡散の定義におけるFickの拡散第一法則からSR(ml/min)を求めるためには、サンプラーの拡散面積 $A(\text{cm}^2)$ 及び拡散長 $Z(\text{cm})$ 拡散係数 $D_{12}(\text{cm}^2/\text{sec})$ を式に代入することにより算出することができる。¹⁾

$$SR = \frac{60 \times A \times D_{12}}{Z} \quad \dots \quad \text{式}$$

*横浜国立大学大学院 環境情報学府

< 結果と考察 >

蒸気拡散法を用いた標準ガス発生実験：蒸気拡散法によりホルムアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒドを安定して設定濃度で発生させることが可能であるかどうかを確かめた。アセトン、アセトアルデヒドについては沸点が低いため、実験温度を低くすることにより理論値とほぼ等しい値が発生でき、安定して発生させることができた。しかし、ホルムアルデヒドにおいてはホルマリンでは純度が低く、蒸気拡散法には適さないためパラホルムの解重合により発生させたが、他の2物質と違い固体のパラホルムから発生させたため、拡散距離と発生濃度との関係性が求められなかった。そのため、今後安定したホルムアルデヒド発生方法について再度検討する予定である。

理論的捕集速度：理論的捕集速度はFickの拡散第一法則に基づいて算出するため、サンプラーごとに電子顕微鏡を用いてサンプラーの拡散部分の表面を撮影し、細孔や内部構造の様子を調べ拡散距離と拡散面積を求めた。また理論捕集速度を求めるために、空気中の被測定気体の分子拡散係数は物性推算式より算出した。結果を表1に示す。理論的に捕集速度を算出することにより、メーカーの出していない物質の捕集速度を計算により算出することができた。また、メーカーによる捕集速

度の推奨値と理論計算による捕集速度を比較したところほぼ等しい値をとるものもあった。

曝露実験：アセトアルデヒドを発生させ、温度を23度一定でチャンバー内に導入した。ガス濃度が十分に安定したところでサンプラーを導入した。この曝露実験より、各サンプラーに捕集された物質と曝露時間から逆算して実験的なSRを算出した。その結果を表2に示す。注射筒型サンプラーの実験結果が理論SRと一致することがわかった。また、曝露時間を3~7倍の長期曝露実験においても、注射筒型サンプラーについてはSRの変動がほとんどなくメーカー推奨値と一致することがわかった。このことよりサンプラーの構造を正確に把握することで理論的にSRが算出可能であると考えられる。ホルムアルデヒドやアセトンにも同様の検討を行う予定である。

[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算出法の検討、2003年、平成15年度室内環境学会総会講演集、p.110

表1.各サンプラーの捕集速度

サンプラー名	捕集速度(ml/min)					
	ホルムアルデヒド		アセトアルデヒド		アセトン	
	メーカー値	理論値	メーカー値	理論値	メーカー値	理論値
L	-	1.40	-	1.10	-	1.10
S	-	1.40	-	1.10	-	1.10
X	1.14	1.40	-	1.10	-	1.10
tube01	11.9	11.6	-	8.97	-	7.31
tube02	71.9	88.7	59.4	68.8	51.7	56.0
batch	28.6	26.7	-	20.7	-	16.9

表2.アセトアルデヒド曝露実験における捕集速度比較

サンプラー	捕集速度(ml/min)			
	メーカー値	理論値	実験値(短期)	実験値(長期)
L	-	1.06	0.95	0.99
S	-	1.06	0.89	0.90
X	-	1.06	0.92	0.95
tube02	59.4	68.8	55.4	47.5
batch	-	20.7	14.9	13.0

L、S、X、tube02は短期実験は1日、長期実験は1週間行った。

batchは短期実験は8時間、長期実験は1日行った。