

2. 4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いた 室内空气中のホルムアルデヒドのアクティブサンプラーの開発

Development of the active sampler for the formaldehyde in indoor air using 2,4-pentanedione impregnated silica gel scavenger

飯塚誠¹, 松村年郎², 吉川賢治³, 櫻川昭雄³, 中村亜衣⁴, 青柳玲児⁴, 松延邦明⁵, 神野秀人⁵
Makoto Iizuka¹, Toshiro Matsumura², Kenji Yoshikawa³, Akio Sakuragawa³,
Ai Nakamura⁴, Reiji Aoyagi⁴, Kunitoshi Matsunobu⁵, Hideto Jinno⁵

Abstract: The standard measurement of formaldehyde in indoor air involves the use of a 2,4-DNPH cartridge collection and solvent extraction/HPLC. This method is adopted and widely used as the standard measuring method by WHO, U.S. EPA, and JIS. However, the reagent in this standard method has exhibited mutagenicity and carcinogenicity, and therefore, a new alternative method is now desired. In this study, a scavenger with 2,4-pentanedione impregnated silica gel, which was free of the harmfulness associated with the reagent, was produced, and it was used in an active sampler which filled the glass tube with this. Using this sampler, basic examination such as the following were carried out: collection efficiency test, determination of theoretical value and its comparison with the analytic value, the standard DNPH-based method carried out in residential environment, and relative measurement of this method of the extraction method.

1. 緒言

空气中のホルムアルデヒド (HCHO) は化学物質過敏症等の原因物質として注目されており, WHO や我が国においてもガイドラインが設定され, 種々の汚染防止対策が実施されている¹⁾. HCHO の標準測定法に採用されているアクティブサンプリング法のうち, 乾式法の代表例である 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) 法は定量操作の簡易性及び測定感度面で優れているが, 試薬自体に変異原性や発がん性が指摘されており, これに替わる新たな測定法が模索されている. 本研究では, 2,4-ペンタンジオン (2,4-PD) をガラス管に充てんしたサンプラーを試作し, このサンプラーについて回収率, 捕集効率, 再現性試験, 共存ガスの影響, 理論ガスの濃度と分析値との比較, 居住環境内における公定法 (JIS A 1962, DNPH/HPLC 法) と本法との比較測定等の基礎的検討を行い, 実用性を明らかにした.

2. 実験方法

2.1 試薬, 装置及び測定条件

2,4-PD 溶液は酢酸アンモニウムを 15 g, 酢酸を 0.3 mL, 2,4-PD を 0.2 mL 純水に溶かし, 純水で 100 mL として調製した. 捕集剤は表面積がコントロールされた破碎シリカゲルに一定量の 2,4-PD, 酢酸及び酢酸アンモニウムを加え, 真空乾燥を行い, 十分に含浸させたものを用いた²⁾. これらの試薬は全て和光純薬製特級を用いた. また, HCHO 標準原液 (1 mg/mL) は関東化学製を, 2,4-DNPH-HCHO 標準原液 (0.1 mg/mL) はスペルコ製をそれぞれ用いた.

高速液体クロマトグラフィーの送液ポンプは LC-10Avp 型, 恒温槽は CTO-10Avp 型, 検出器は紫外線吸収検出器 SPD-10Avp 型 (何れも島津製作所製) を用いた. また, 恒温槽温度は 40°C, 測定波長は 413 nm, 試料注入量は 20 µL とし, 溶離液はアセトニトリル/水 (アイソクラティック, 60 : 40) 混合溶液を超音波装置で 15 分間脱気し, 溶離液とした. なお, アセトニトリルは和光純薬製の高速液体クロマトグラフ用を用いた.

2.2 定量操作及び検量線

サンプリング済みのサンプラーに注射筒を取り付け, これに 2,4-PD 溶液を 5 mL 加え, 静かに溶液を押し流し, 5 mL の共栓試験管に受けた. 次いで, 2,4-PD 溶液を加えて 5 mL とする. この試料溶液を 2.1 の測定条件下で分析した.

検量線の作成は以下の通りである. 共栓試験管に 2,4-PD 溶液を 5 mL 添加した試験溶液を複数本用意した. これに HCHO 標準溶液 (0.1 µg/5 mL) をマイクロシリンジを用いて添加し, 6 濃度の標準系列 (0.05-1.5 µg/5 mL) を作成した. これら標準系列溶液について, 上記の定量操作を行い, 検量線の作成を行った.

1: 日大理工・院 (前)・応化, 2: 日大理工・上席研究員・応化. 3: 日大理工・教員・応化, 4: 株式会社ガステック, 5: 国立医薬品食品衛生研究所

2.3 捕集効率及び安定試験

調製した捕集剤をガラス褐色瓶に入れ、1~3 年間室温に保管した。保管した捕集剤及び新規に調製した捕集剤をそれぞれガラス管に充てんし、サンプラーを作製した。これらサンプラーに同一濃度の HCHO ガスを同時にサンプリングした後、2.2 の定量操作を行い、旧捕集剤を用いたときの分析値 (B) と新規捕集剤を用いたときの分析値 (A) の比 $\{(B)/(A)\}$ より捕集剤の保存安定性を試験した。一方、HCHO は 2,4-PD と反応して誘導体を生成する。サンプラーに HCHO 標準液を添加し、室温及び冷蔵庫 (4°C) に保管したものを捕集剤中の誘導体の安定性試験に用いた。

3. 結果及び考察

3.1 検量線

2.2 にしたがって検量線を作成した結果、0.05~1.5 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ の範囲 ($n=6, R^2=0.995$) で良好な直線性を示した。また、中間濃度付近の繰り返し精度は相対標準偏差で 1.1%であった。Fig. 1 に典型的なクロマトグラムの一例を示す。

3.2 捕集剤及び誘導体の安定性

2.3 に基づいて試験をした結果、捕集剤の測定値の比 $\{(B)/(A)\}$ の値は、1 年後で 1.03, 2 年後で 1.04, 3 年後で 1.04 であり、調製後 3 年経過した捕集剤を用いても HCHO の測定に支障はなかった。また、誘導体の安定性試験の結果は、冷蔵庫保管の場合は 11 日、室温保管の場合は 3 日まで安定であった。

3.3 添加回収率

未使用のサンプラーに HCHO 標準液を添加し、回収率の試験を行った結果、回収率は平均で 101.2%を示した。

3.4 捕集効率

2.3 で調製したサンプラーを 3 本直列に接続し、0.4 ppm HCHO ガスを 2 時間サンプリングしても、2 本目及び 3 本目に漏れは見られなかった。

3.5 理論ガス濃度の分析及び繰り返し精度

HCHO ガスについて毎分 100 mL で 30 分サンプリングを行った後、2.2 の定量操作を行い、理論ガス濃度と本法の分析値の比較を行った。このとき、0.03 ppm の HCHO ガスを用いて繰り返し精度の検討も併せて行った。理論値に対して分析値は $\pm 3.8\%$ で一致し、本法の実用性が確認された。このとき、0.03 ppm の HCHO ガスを用いて繰り返し測定を行った結果、繰り返し精度は相対標準偏差で 3.5% ($n=7$) であった。

3.6 公定法と本法の比較測定

HCHO ガスについて、本法と公定法 (JIS A 1962) である DNPH/HPLC 法により同時測定を行い、本法の評価を行った。Table 1 に示すように、両者の測定値は $\pm 4.5\%$ 以内で一致した。

4. 参考文献

- [1] 厚生省 (現, 厚生労働省) : 健康で快適な住宅に関する検討会議, 健康住宅関連基準策定部会化学物質小委員会報告書 (1995).
- [2] 松村年郎, 細田洋平, 吉川賢治, 森田孝節, 櫻川昭雄, 松延邦明, 青柳玲児, 海副雄一郎 : 2,4-ペンタンジオン含有シリカゲル捕集剤を用いたホルムアルデヒドアクティブサンプラーの開発, 第 28 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 205-206 (2011).

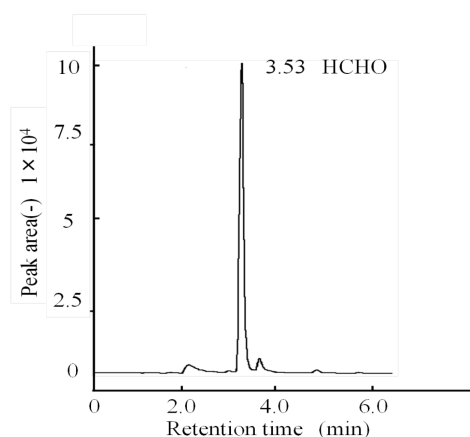


Fig.1 Typical HPLC chromatogram of the formaldehyde derivative(3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine)

Table 1 Comparison of analytical data for DNPH method and present method for standard gas

DNPH method		Present method		(B)/(A) × 100 (%)
(ppm), (A)	R.S.D	(ppm), (B)	R.S.D	
0.066	2.6	0.069	3.5	104.5
0.088	3.2	0.087	3.4	101.2
0.19	2.4	0.192	3.5	100.5

R.S.D. : Relative standard deviation (%)