

室内環境中ガス状および粒子状ギ酸濃度の測定法に関する研究

8ASKM007 大野 絢子
指導教員 関根 嘉香

1. 緒言

ギ酸は皮膚や粘膜に対して強い刺激を有することから、シックハウス症候群への関与が示唆されている¹⁾。演者らは先に居住住宅の室内空气中にギ酸が存在し²⁾、さらにギ酸はガスおよび粒子の状態が存在していることを明らかにした³⁾。本研究では、ギ酸を一般住宅で高感度に測定するためのOxford式パッシブサンプラーを開発し、実環境で調査を行った。またガス、粒子と形態の異なるギ酸を捕集するために、形態別分離捕集装置を開発し、実環境でのギ酸濃度の挙動を調査した。尚、本研究では便宜上ガス状ギ酸をHCOOH(g)、粒子状ギ酸をHCOOH(p)ガス状アンモニアをNH₃(g)、粒子状アンモニアをNH₃(p)と表現した。

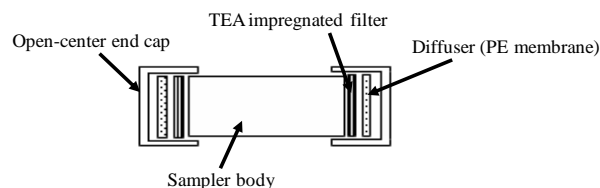


Fig.1 Oxford type passive sampler used for measurement of indoor concentrations of formic acid.

2. ガス状ギ酸濃度の測定

Oxford 式パッシブサンプラー：ギ酸の捕集にはアクティブ法が広く用いられるが⁴⁾、電力や溶液を必要とし、ポンプによる騒音や設置場所の確保などの問題から一般住宅などでの利用に適していない。そこで、これらの問題を改善したギ酸捕集用のOxford式パッシブサンプラー(Fig.1)を開発した。捕集フィルターは、13 mmφ 定性用ろ紙(Advantec 社, No.1)に 50 μL の 10%-トリエタノールアミン(TEA)アセトン溶液を含浸後、乾燥して調製した。ギ酸の捕集量を気中濃度に変換するためのサンプリングレート α (10⁻⁵m³/h)を、アクティブサンプリング法との同時曝露実験により求めた。その結果 α は温湿度に影響されるとわかったため、重回帰分析により(1)式を求めた。ギ酸の捕集量は(2)式により気中濃度 C (mg/m³)に換算した。ここで、 T は温度(°C)、 H は相対湿度(%), w はギ酸捕集量(μg)、 t は捕集時間(h)である。定量下限は24時間捕集において0.0194 mg/m³であった。

$$\alpha = 1.34 \times T + 0.267 \times H + 3.61 \quad (1)$$

$$C = \frac{w}{\alpha \cdot t} \quad (2)$$

フィールド調査：本装置を用いて神奈川県のある居住住宅(築22年)の室内外、さらに中国・景洪、ラオス・ルアンナムター周辺にてギ酸濃度測定を行った。24時間曝露させ、回収した捕集フィルターにイオン交換水 10 mL 加えギ酸を抽出し、イオンクロマトグラフ法により分析し、気中濃度を求めた。居住住宅での1年間の推移をFig.2に示す。ギ酸の室内/室外濃度比(I/O)が1より大きく、室内ギ酸濃度が室外ギ酸濃度を上回ることが多かったことから、ギ酸の生成機構は室内に存在することが考えられる。また、夏場および冬場に濃度が高くなる傾向が見られた。夏場は建材などからの直接放散が増加し、冬場は2次生成が起りやすくなるためであると考えられる。本サンプラーは場所を選ばず、小型であるため個人曝露量の調査にも用いることができ、ギ酸濃度に関して高感度測定が行なえるサンプラーであることが明らかになった。

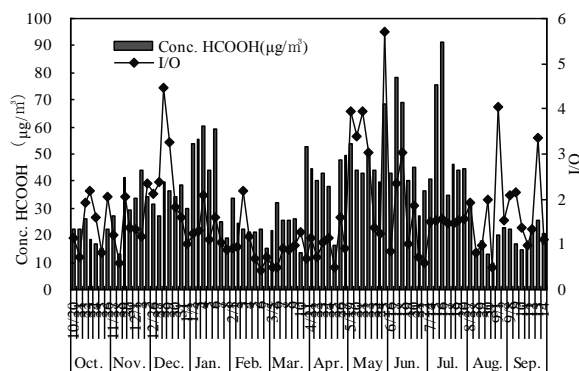


Fig.2 Variations of indoor concentrations of formic acid and indoor-outdoor ratio (I/O) measured at the detached house in Kanagawa, Japan.

Table1 Concentrations of formic acid at field measurement in Jinghong, China and LuanNamthar, Laos (unit:μg/m³)

Jinghong, China			China/Laos	LuanNamthar, Laos			
9/3~9/4			9/4~9/5	9/5~9/6	9/6~9/7		
Hotel,Outdoor	Hotel,Indoor	Personal	Personal	Personal	Hotel,Outdoor	Hotel,Indoor	Parsonal
N.D.	N.D.	N.D.	20.8	44.6	N.D.	N.D.	N.D.

2. ギ酸の形態別分離捕集

ガス状ギ酸はアンモニアなどの塩基性物質と反応することで粒子状として空气中に存在することが示唆されている。そこでガス・粒子状ギ酸を別々に捕集するための形態別分離捕集装置(Fig.3)を開発し、居住住宅で実測した。ガス状ギ酸はミニチュア拡散スクラバー(MDS)、粒子状ギ酸はインピンジャー(IMP)で捕集した。捕集したギ酸はイオンクロマトグラフ法で定量した。その結果、居住住宅においてガス状および粒子状ギ酸が存在し、その存在比率は一様ではなかった。そこでガス状ギ酸の粒子化メカニズムを解明するために、粒子化に関与している可能性のあるギ酸とアンモニアの同時測定を行なった。10 時間窓や扉を閉め切った後、室内空气中のギ酸およびアンモニアを捕集した。窓や扉を開放し1 時間換気を行った後再び閉め切り、3 時間ごとにギ酸およびアンモニアを捕集した。捕集流量は0.1 L/min、捕集時間は2 時間とした。ほう酸溶液に吸収したアンモニアはインドフェノール法を用いて FIA 分析装置により定量した。

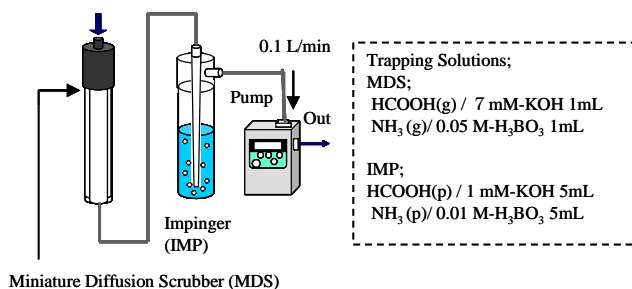


Fig.3 Separative sampling device of gaseous and particulate formate in indoor air.

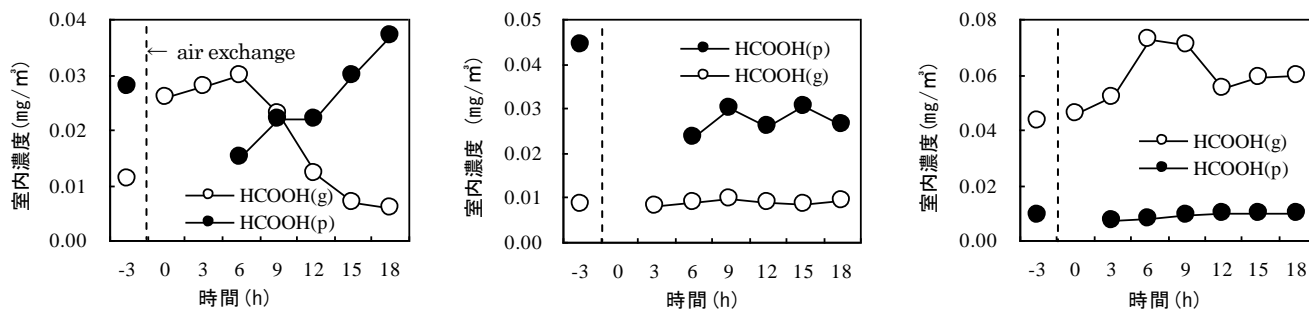


Fig.4 Variations of indoor air concentrations of gaseous and particulate HCOOH measured at the detached house in Kanagawa, Japan

その結果、ギ酸の形態別挙動には Fig.4 に示す 3つのパターンが存在することがわかった。また Fig.5 より $\text{NH}_3(\text{g})$ がギ酸の粒子化に関与している可能性が示唆されたが、 $\text{NH}_3(\text{p})$ 濃度は $\text{HCOOH}(\text{p})$ 濃度よりはるかに低く、ギ酸の粒子化にはアンモニア以外にも要因があることが考えられた。

3. 美術館

ギ酸は人体への影響だけでなく、絵画や銅像といった文化財に対して変色や腐食といった影響を及ぼすことも明らかになっており⁵⁾、美術館などでの空気質の測定やギ酸濃度の挙動が注目されている。そこで Oxford 式パッシブサンプラーと形態別分離捕集装置を用いて、美術館の空気質を調査した。Table2 に Oxford 式パッシブサンプラーで測定したギ酸濃度を示す。展示ケース内のギ酸濃度が高い傾向が見られたため、展示物保存の観点から定期的な濃度測定を行い、濃度を監視する必要がある。

4. まとめ

室内空气中ギ酸濃度測定法を確立した。室内ギ酸の挙動を把握することは、ギ酸に起因する室内汚染物質対策の基礎資料として有用である。

Table2 Concentrations of formic acid in air of museums, measured by oxford type passive sampler.(n=4) (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Museum A			Museum B		
12/3~12/4			12/25~12/26		
Display case	Gallery	Outdoor	Display case	Gallery	Outdoor
200±12.3	104±23.2	98.3±44.2	77.2±3.35	45.1±1.55	53.9±2.86

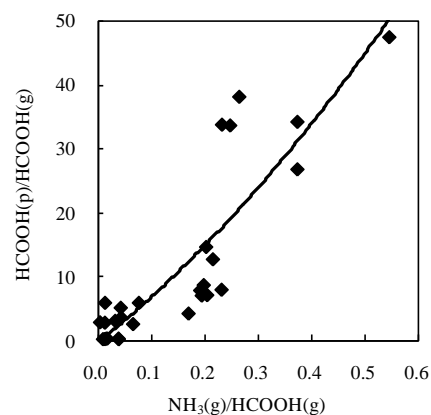


Fig.5 Relationship between particle-gas ratio of HCOOH and gaseous NH_3 -HCOOH ratio.

【参考文献】 1)三好ほか、第3回室内環境研究大会発表公演抄録、46-47(1997) 2)関根ほか、日本建築学会計画系論文集、AII, 548, 51-55(2001) 3)宮城、室内環境学会、10(2)、121-128(2007) 4)田中ほか、分析化学、36(1)、12-17(1987) 5)森ほか、保存科学、44、65-71(2005)