

1. 緒言及び目的

アセトアルデヒドは室内で特に高濃度に検出され、シックハウス症候群の原因物質として疑われている。さらに変異原性があり発がん性も疑われていることから、室内濃度を低減させる必要があり、そのためには発生源を正確に把握することが重要である。室内の主な発生源としては、内装・家具などに使われている接着剤からの放散、燃焼機器、木材、喫煙や飲酒によるヒトからの放散、光化学反応による二次生成などが考えられるが、正確な発生源の把握は未だなされていない。

これまで個々の発生源からの放散量を積算し、換気率などと組み合わせることで室内空气中のアセトアルデヒドの寄与割合を推定してきたが、こうした方法とは全く原理の異なる解析法を組み合わせることで、これまでよりも有効なアセトアルデヒド低減対策の提案が可能となるかもしれない。その手法の一つとして、アセトアルデヒド中の炭素の放射性炭素同位体 (^{14}C) を指標とした方法が考えられる。 ^{14}C は化石燃料には全く含まれず、大気中の ^{14}C と平衡状態にある現世植物由来の炭素にはある一定量が含まれていることから、化石燃料起源とバイオマス起源の炭素成分の混合割合を導く有力なトレーサーとして利用する手法である (Currie, 2000)。

本研究では ^{14}C 測定を行うために、CSRA (compound-specific radiocarbon analysis) 法を用いた室内空気試料からのアセトアルデヒドの大量捕集・分取・精製・濃縮などの前処理技術の確立を主要な目的とし、それを用いて関東周辺の未入居新築戸建て住宅の室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定して、pMC (percent modern carbon; バイオマス起源炭素の寄与割合) を算出することでアセトアルデヒドの発生源について考察する。

2. 捕集方法の検討

まず加速器質量分析 (AMS) 法で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するために必要な炭素量 1 mg に相当するアセトアルデヒドを捕集するために適当な捕集剤の検討、捕集管の作成、測定条件の検討などを行った。

2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH) を捕集剤として用いることとした。この捕集剤により、アセトアルデヒドはヒドラゾン化され、アセトアルデヒド-DNPHとして捕集される。この誘導体からアセトアルデヒドのみを分離することは困難であるので、アセトアルデヒド-DNPH 誘導体の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定し、その測定値を補正してアセトアルデヒドの pMC を算出することとした。捕集剤として使用する 2,4-DNPH coated silica gel (DNPH 量 3 mg/350 mg silica gel, 60-100 mesh, sigma-aldrich 製) からアセトニトリルで 2,4-DNPH を抽出して石英燃焼管内に乾固し、遠藤らの方法 (2003) に従って $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のための前処理を行い、国立環境研究所加速器質量分析施設 (NIES-TERRA) にて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定を行った。結果として 2,4-DNPH 中炭素の pMC は 2.36 ± 0.33 (mean \pm SD) とほぼ一定の値を持つことが分かったので、アセトアルデヒド-DNPH 誘導体の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ から 2,4-DNPH 由来の分を補正してアセトアルデヒドの pMC を推定することが可能であると判断した。

AMS による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のために必要なアセトアルデヒド-DNPH 量 (2.33 mg) を集めることが可能な大量捕集管は 2,4-DNPH coated silica

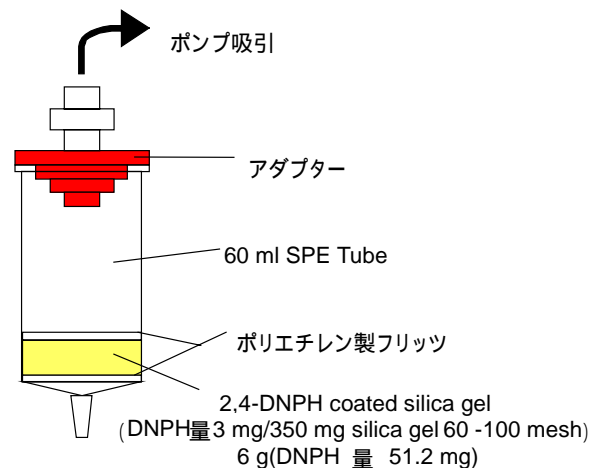


Fig.1 作成した ^{14}C 測定用大量捕集管

gel を 60 ml SPE チューブ (sigma-aldrich 製) に 6 g (DNPH 量 51.2 mg) 充填することで作成した (Fig.1)。捕集方法は Active sampling 法で携帯用ローボリュームエアサンプラー (SL-15P, 柴田科学製) を用いて、流量 10 L/min で 24 時間捕集することとした。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集と同時に、パッシュサンプラー (DSD-DNPH, sigma-aldrich 製) を用いた濃度測定も行う。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用のサンプラーは捕集後、アセトニトリル 250 ml で抽出し、ロータリーエバポレーターで濃縮、10 ml に調製し、HPLC (HP1100, Agilent 製) にて濃度測定後、冷凍保存することとした。

3. 分取方法の確立

室内に共存する様々なガス状物質や捕集に使用して未反応のままの 2,4-DNPH からアセトアルデヒド-DNPH のみを単離するために、HPLC・PCGC による分取条件の決定、単離に伴う濃縮・精製過程について検討した。

一般住宅から捕集したサンプルを用いて、HPLC のダイオードアレイ検出器により 190 nm ~ 950 nm の吸収スペクトルを測定し 3D 表示によりアセトアルデヒド-DNPH の保持時間付近に他物質の吸収がないかどうか検索した。その結果、アセトアルデヒド-DNPH の保持時間の直前に 210 nm 付近の吸収を持つピークが見られた (Fig.2)。このことから LC のみではアセトアルデヒドだけを完全に分取出来ないため、HPLC と分取キャピラリクロマトグラフィー (PCGC) による二段階の分取を行うこととした。

HPLC を用いて保持時間などから分取条件を確立し、新築住宅から捕集したサンプルを用いて分取を行った。HPLC 分取液はロータリーエバポレーターを用いて乾固させ、酢酸エチルに転溶し GC/MS (QP5050A, 島津製作所製) で分析した。Fig.4 に示すように実際に室内空気から捕集・LC 分取したアセトアルデヒド-DNPH のピークのマススペクトルは、STD のそれと完全に一致していることから、分取 LC と GC を組み合わせればアセトアルデヒド-DNPH を完全に単離することが可能であることが分かった。

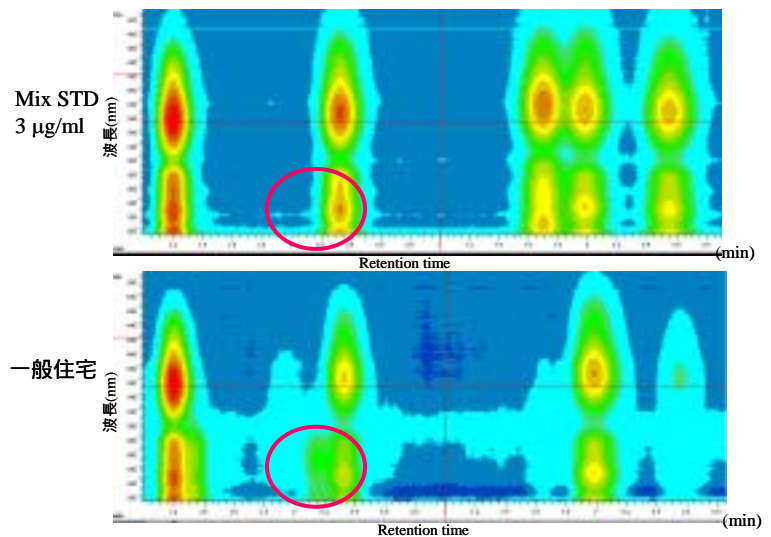


Fig.2 一般住宅で捕集したサンプルと混合標準溶液のクロマトグラムの比較 (波長域は190~950 nm, 6.3分あたりに検出されているのがアセトアルデヒド-DNPH)

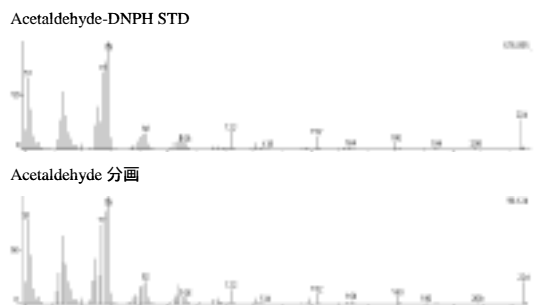


Fig.3 HPLC分取後のアセトアルデヒド-DNPH分画とSTDのマススペクトルの比較



Fig.4 確立した分取過程

その後、大量分取可能な HPLC 分取システム (PLC561, GL サイエンス製) と PCGC システム (HP6890GC, GERSTEL) を用いて実際の条件検討を行った。HPLC 分取システムは HPLC であらかじめ検討した条件を設定し、検出時間などの確認を行った後、新築住宅から捕集したサンプルを用いて詳細な条件を決定した (Table 1)。この条件で 10 回の繰り返し分取を行ったところ、回収率は 96.9% が得られ、検出時間のばらつきは 0.04 分であった。PCGC システムは GC/MS の分析条件や Kanke et al., (2001) の PCGC の条件をもとに、ピークの検出、カラムオープンの昇温プログラムなどの条件検討を行った。確立した条件を Table 2 に示す。この条件でアセトアルデヒド-DNPH STD 500 µg/ml (誘導体化前濃度) で 20 回繰り返し分取を行い、U 字トラップ管から酢酸エチルで溶出、窒素吹き付けにより乾固し、アセトニトリルに転溶して HPLC で分析したところ、回収率は 101% が得られた。検出時間のばらつきは 0.02 分であり、1 回の分析時間は 19.27 分まで短縮できた。アセトアルデヒド-DNPH 500 µg/ml (誘導体化前濃度) で injection すると、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定必要量を得るために 1 試料につき必要な分取回数は 185 回、連続分取したとして約 5 日かかる計算である。この条件を用いた分取過程における総回収率は 97.2% となった。HPLC による分取との回収率とあわせ、理論的には 97% 以上の高い回収率が得られ、実用的な方法を確立できたといえる。

Table 1 HPLCシステム条件

装置: HPLC 分取システム (PLC561, GL サイエンス社製)											
カラム: Inertsil PREP-ODS (10 I.D. × 250 mm)											
移動相: $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$											
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">gradient program</th> </tr> <tr> <th>Time (min)</th> <th>%A(CH_3CN)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0-10</td> <td>65</td> </tr> <tr> <td>13-18</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>20-40</td> <td>65</td> </tr> </tbody> </table>		gradient program		Time (min)	%A(CH_3CN)	0-10	65	13-18	100	20-40	65
gradient program											
Time (min)	%A(CH_3CN)										
0-10	65										
13-18	100										
20-40	65										
流速: 5 ml/min											
注入量: 50 µl											
検出器: UV(360 nm)											
分取時間: 6.7-7.2 min (分取レベルは 10 mV に設定)											

Table 2 PCGCシステム条件

装置: PCGC システム (HP6890GC, GERSTEL)	
カラム: SPB-5 (60 m × 0.53 mm × 0.5 µm film thickness, supelco)	
キャリアー: He 6.2 ml/min	
注入方法: スプリット、ソルベントベントモード	
注入口温度: 45 (0.08 min) (12 /sec) 250 (10 min)	
カラム温度: 40 (50 /min) 170 (6 /min) 270	
検出器: FID	
注入量: 5 µl	
分取時間: 14-16 min	

4. 未入居新築住宅の室内空気中アセトアルデヒドの pMC

確立した手法を用いて関東近郊の未入居新築住宅の室内空気中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を行った。サンプリングは埼玉県飯能市 (2005 年 7 月 2~4 日)、東京都小平市 (2005 年 7 月 11~13 日)、千葉県鎌ヶ谷市 (2005 年 7 月 14~16 日)、茨城県つくば市 (2005 年 7 月 20~21 日)、茨城県水海道市 (2005 年 9 月 21~22 日)、茨城県牛久市 (2005 年 11 月 1~3 日) の計 6 ヶ所の未入居新築住宅で行った。

サンプリングした結果、アセトアルデヒドの平均濃度は 288 µg/m³ (最小値 29.7 µg/m³、最大値 538 µg/m³) であり、温度と湿度に依存して高くなる傾向が見られた。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するサンプルは A 宅の 7/2-3 サンプル、B 宅 7/11-12 サンプル、C 宅 7/14-15 サンプル、E 宅、F 宅 11/1-2、11/2-3 サンプルとした。このうち、については捕集できたアセトアルデヒド量が少なかったため、2 日分のサンプルを合わせて分取し、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定を行うこととした。

次に確立した手法を用いて HPLC、及び PCGC による分取・精製を行った。結果を Table 3 に示す。PCGC 後の純度は HPLC による分取後と比較して 3 倍程度高まった。さらにアセトアルデヒド-DNPH を完全に単離できたことを GC/MS による分析においても確認できた。

その後遠藤らの方法 (2003) に従い $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のための試料調製を行い、NIES-TERRA で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定を行った。アセトアルデヒド-DNPH の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値から pMC を算出し、補正を行い、アセト

アルデヒドの pMC を求めた。結果として、未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドの pMC は 49.4 ~ 67.0 pMC という値が得られた (Table 3)。未入居新築住宅を対象としたため、考えられる主な発生源としてはバイオマス由来の木材、化石燃料由来の接着剤、どちらからの寄与も考えられる二次生成由来である。木材由来のアセトアルデヒドあるいはその天然由来の前駆物質 (テルペン類など) が、室内に存在するアセトアルデヒドの 5 ~ 7 割程度を占めるというこの結果から、建材などへの化学物質添加量を低減化する、という単純な対策では不十分であることが明らかとなった。よって、建材等へのアセトアルデヒドの直接使用を抑える今までのアセトアルデヒドの低減策では不十分であり、他の化学物質の反応を考慮した対策を行っていく必要があるといえる。

5.まとめ

室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するために必要量のアセトアルデヒド-DNPH を集めるための捕集管の作成、捕集条件を確立した。加えて捕集物からアセトアルデヒド-DNPH のみを取り出すために HPLC 分取システムと PCGC システムを組み合わせた単離手法を確立した。さらにその手法を未入居新築住宅に適用した結果、未入居新築住宅の室内空气中アセトアルデヒドはバイオマス由来が 5 ~ 7 割程度という値が得られた。

今後はチャンバー法など既存の発生源探索手法と組み合わせて発生源ごとの pMC を求めることで、より詳細な発生源を把握することができると考えられる。こうした結果を基に、効果的なアセトアルデヒド低減対策が可能となる。また確立した本法はヒドラゾン化して捕集できる室内外のアルデヒド・ケトン類に応用することができることから、アセトアルデヒド以外の発生源探索ツールとしても活用されることを期待したい。

Table 3 分取過程における回収率と純度

サンプル名	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用	HPLC による分取過程		PCGC による分取過程		pMC
	Acetaldehyde-DNPH 捕集量 (mg)	回収率 (%)	純度 ¹⁾ (%)	回収率 ²⁾ (%)	純度 ¹⁾ (%)	
A 宅 (飯能、7/3-4)	5.24	94.9	99.4	76.3	99.91	50.7
B 宅 (小平、7/11-12)	8.62	80.1	99.7	83.6	99.90	53.1
C 宅 (鎌ヶ谷、7/14-15)	12.1	98.9	99.4	29.8	99.89	49.4
E 宅 (水海道、9/21-22)	8.24	93.6	92.7	61.1	99.83	60.0
F 宅 (牛久、11/1-3)	1.90	49.2	97.6	82.8	99.54	67.0

1) 各分取後、HPLC で濃度測定した際に他物質がどれくらい含まれているかをアセトアルデヒド中炭素ベースで算出して他物質含有割合を求め、アセトアルデヒド-DNPH の純度を導いた。

2) PCGC の FID により検出したアセトアルデヒド-DNPH の Area 値から算出。

参考文献

- ・L.A.Currie (2000) Evolution and multidisciplinary frontiers of ^{14}C aerosol science. *Radiocarbon*, 42:115-126
- ・H.Kanke et al., (2004) Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 545-554
- ・遠藤充雄 (2003) 東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文