

放射性炭素同位体を指標とした室内アセトアルデヒドの発生源解析

—方法論の開発と適用—

主査 吉永 淳^{*1}

委員 柴田康行^{*2}, 米田穰^{*1}

本研究では室内空気汚染化学物質のひとつであるアセトアルデヒドの発生源を解明するために、アセトアルデヒド分子内炭素の¹⁴C/¹²C 測定に基づく方法を検討した。室内空気をサンプリングし、分取液体クロマトグラフィー、分取ガスクロマトグラフィーを併用して、室内空気中に存在する他の化学物質からアセトアルデヒドのみを単離精製する方法を開発した。この前処理方法を首都圏にある新築未入居住宅からサンプリングした室内空気に応用し、単離したアセトアルデヒドの¹⁴C/¹²C 測定をおこなったところ、化石燃料起源（＝人為起源）と天然起源とがほぼ半々であることが判明した。室内空気汚染低減化のための重要な基礎情報が得られた。

キーワード : 1) 室内空気汚染, 2) アセトアルデヒド, 3) 分取クロマトグラフィー, 4) 放射性炭素同位体比, 5) 加速器質量分析, 6) 化石燃料起源, 7) 天然起源,

SOURCE APPORTIONMENT OF ACETALDEHYDE IN INDOOR AIR WITH RADIOCARBON ANALYSIS

— Methodological Development and Application —

Ch. Jun Yoshinaga

Mem. Yasuyuki Shibata, Minoru Yoneda

Preparative methodology to isolate acetaldehyde in indoor air with liquid and gas chromatography has been established for radiocarbon analysis of acetaldehyde to obtain information regarding the source of this compound in the indoor environment. Recovery and purity of the acetaldehyde with the established method was satisfactory. ¹⁴C/¹²C of acetaldehyde isolated from indoor air of newly-built, unoccupied housings in Tokyo Metropolitan Area was measured and contributions from fossil fuel and biomass origins were found to be equal.

1. はじめに

アセトアルデヒドは室内で高濃度に検出される化学物質の一つである。シックハウス症候群の原因物質としてだけでなく、発ガン性も指摘されていることから、室内濃度をできる限り低く抑えることが望ましいと考えられる。そのためにはまずアセトアルデヒドの発生源を正確に把握することが重要である。これまで室内アセトアルデヒドの発生源として建材・内装・家具などに使用されている接着剤、ストーブ・調理器具などの燃焼機器、木材、たばこ、飲酒後のヒトそのもの、などが挙げられているが、いまだそれらの相対的な寄与割合などは明確にされていない。

本研究は室内アセトアルデヒドの発生源を解明し、室内濃度の低減化対策を提言するための第一段階として行われた。発生源の解析法として、アセトアルデヒド（CH₃CHO）分子内炭素の同位体比を指標とすることを考えた。大気中の放射性炭素（¹⁴C）同位体比は約¹⁴C/¹²C=10⁻¹² でほぼ一定であり、それを吸収して生育

した植物、さらにはそれらを捕食する動物体内の放射性炭素同位体比は大気値と一致する。ところが動植物が枯死・死亡した後は、大気からの炭素の取り込みが停止するので、遺骸中の放射性炭素は壊変によって徐々に存在量が減少（半減期：5730 年）していく。石油や石炭など、太古の植物遺骸からなる化石燃料は、すべての放射性炭素が壊変しつくし、存在量はゼロとなる。この性質を利用すれば、室内空気中のアセトアルデヒドのうち、木材やヒトなどの現世の動植物由来のもの（大気と同じ値）と、接着剤等建材など使用されている薬剤（石油起源：¹⁴C/¹²C=0）由来のものを、放射性炭素同位体比を用いて明確に分別することができるはずである。

もしそれが可能になれば、これまでに用いられてきたアセトアルデヒドなど室内空気中化学物質の起源探索法（フラックス測定とシミュレーションなど）とは全く異なる原理なので、これらと併用することで室内アセトアルデヒドの起源解析がよりいっそう明確になるものと期待される。しかし室内空気中アセトアルデヒドの放射性

^{*1} 東京大学 助教授 ^{*2} 国立環境研究所 化学環境領域長

炭素同位体比分析は室内空气中に何百何千種類存在すると考えられるさまざまな化学物質の中から、アセトアルデヒドのみを単離・精製する必要がある。しかも室内空气中アセトアルデヒドはおおむね 1 m^3 あたり数十 μg のオーダーでしかないので、放射性炭素同位体比測定に必要な炭素量(1 mg)をえるためには大量の空気が必要になる。すなわち、室内空気を大量にサンプリングし、そのなかからアセトアルデヒドのみを単離・精製する方法論の確立がまず必要になる。

そこで本研究では、これまでに誰も試みたことのない室内空气中アセトアルデヒドの放射性炭素同位体比測定を行うための方法論の確立を主な目的とした。具体的には、①室内空気の大量捕集のためのサンプラーの設計とサンプリング条件の最適化、②分取液体クロマトグラフィーと分取キャピラリーガスクロマトグラフィーとを併用したアセトアルデヒドの単離・精製法の確立、の二点であり、これを実際の室内空気分析に応用することまで視野に入れて研究を開始した。

2. 研究方法

2.1. 室内空気捕集方法の検討

アセトアルデヒドの放射性炭素同位体比は(独)国立環境研究所(茨城県つくば市)の加速器質量分析(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)施設(NIES-TERRA)で測定することになるが、測定に必要な炭素量は1 mgといわれている。1 mgの炭素に相当するアセトアルデヒド量と、日本の室内空气中の代表的なアセトアルデヒド濃度とを勘案して計算すると、約 20 m^3 の室内空気を捕集する必要がある(詳細は後述)。

一般に室内空气中アルデヒド類の捕集には、選択的な誘導体化試薬である2,4-dinitrophenyl hydrazine(DNPH)を担持した固体吸着剤が用いられる。本研究でもこの方法を採用することとし、 20 m^3 の室内空気を捕集するのに十分な固体吸着剤量を計算した上で、捕集カラムの設計をおこなった。また室内空気の捕集流速を最適化した。

捕集したアセトアルデヒドはアセトニトリルで溶出させた。

2.2. 液体クロマトグラフィーによるアセトアルデヒド分取

DNPH誘導体として捕集され、アセトニトリルで溶出させたアセトアルデヒド-DNPHを、まず分取液体クロマトグラフィー(LC)によって分離する方法を検討した。用いた分取LCはPLC561(GLサイエンス社製)である。カラムはInertsil PREP-ODS($10\text{ mm ID} \times 250\text{ mm}$)、移動相はアセトニトリルと水の混合溶媒とし、最適なグラディエント条件を、アセトアルデヒド-DNPH標準液(1 mg/mL, シグマ・アルドリッチ)を使用して探索し

た。

アセトアルデヒド-DNPHの分取条件は標準液を使用して確立した。

2.3. ガスクロマトグラフィーによるアセトアルデヒドの分取

2.1に準ずる方法で実際に予備的にサンプリングした室内空気サンプルについて、2.2の分取LC方法で分取したアセトアルデヒド-DNPH分画を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC、HP-1100 シリーズ、Agilent社製)で分析した。用いたカラムはMightsil DNPH($4.6\text{ mm ID} \times 250\text{ mm}$)であり、移動相はアセトニトリル:水=65:35(v/v)、流速1 mL/minであった。ダイオードアレイ検出器を用いて、190~950 nmの波長範囲をスキャンした。

その結果(後述)、分取LCによるアセトアルデヒド-DNPH分画には他物質が微量ながら混在している場合があったので、この分画をさらにガスクロマトグラフィー(GC)を用いて分画・精製することとした。用いたのは分取キャピラリーガスクロマトグラフィーシステム(Preparative Capillary Gas Chromatography, PCGC)であり、自動冷却注入システム(CIS3, Gestel社製)、分取フラクションコレクター(PFC, Gestel社製)、FID検出器などからなる(図1)。単離されたアセトアルデヒド-DNPHは、フラクションコレクター内の石英管内に低温トラップされる。

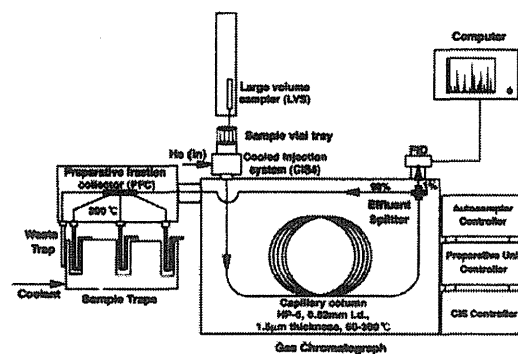


図1 PCGCシステム概念図

500~2000 $\mu\text{g/mL}$ のアセトアルデヒド-DNPH標準液を5 μL PCGCに注入し、当該化合物のみを単離する諸条件(注入口の温度プログラム、カラムオープン・トラップ温度、PFC温度など)の最適化を行った。

2.4. 単離したアセトアルデヒド-DNPH分画の純度評価

分取LC、PCGCによって単離したアセトアルデヒド-DNPH分画の純度をGC質量分析(GCMS)によって定性的・定量的に評価した。用いたGCMSは島津製QP5050Aである。カラムはEquity-5($0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m} \times 30$

m, Supelco 社製) である。

2.5. AMS による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定

2. 2, 2. 3 によって単離・精製し、PCGC システムのフラクションコレクター内にトラップされたアセトアルデヒド-DNPH 分画を酢酸エチルに溶解し、燃焼用 6 mm ϕ 石英管にうつした。NIES-TERRA のクリーンルームでこの石英燃焼管内に窒素ガスを吹き付けて、溶媒である酢酸エチルを完全に揮散させた。

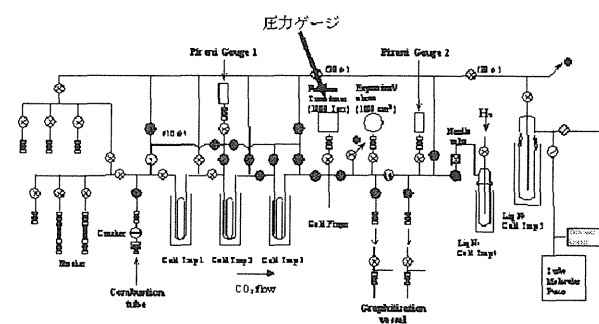


図2 真空ライン

その後、石英燃焼管を通常の操作を経て真空中 850°C で燃焼させ、すべての炭素をいったん CO_2 とした。真空ライン（図 2）と液体窒素（-196°C）・ドライアイスエタノール（-78°C）トラップを用いて CO_2 を低温精製し、グラファイト反応管にうつした。これを 650°C 4 時間加熱して、 CO_2 を鉄触媒上にグラファイトとして還元させた。このグラファイトをカソードに充填して、AMS（図 3）での $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定に供した。

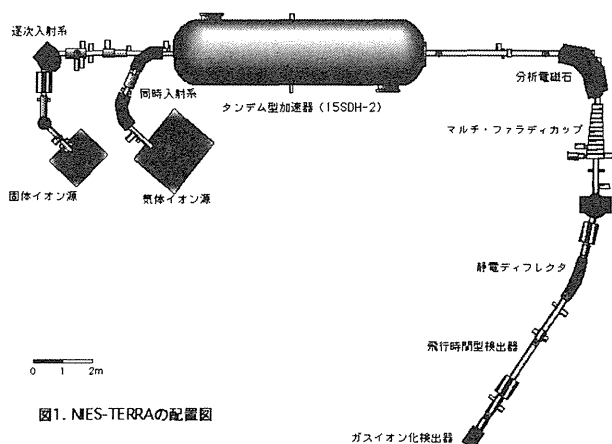


図3. NIES-TERRAの配置図

図3 NIES-TERRAにおける AMS

3. 結果と考察

3.1. 室内空気の捕集法

アセトアルデヒドは図 4 のように DNPH と反応して安

定なアセトアルデヒド-DNPH 複合体を形成する。

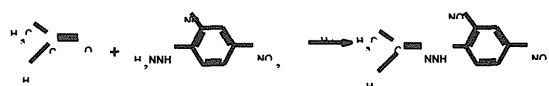


図4 アセトアルデヒドと DNPH の反応

既往のアセトアルデヒド捕集法はこの反応を元に行っている。この方法により、アセトアルデヒドを効率よく捕集できる、というだけでなく、室内空気中の化学物質のうち DNPH と反応するもののみを捕集することができ、それ以外の化学物質は取り除ける、という利点がある。したがって本研究でもこの原理に基づく方法で捕集することとした。

しかしながらアセトアルデヒド-DNPH 複合体はきわめて安定な化合物となるために、最終的にアセトアルデヒド単体に戻すことは困難であることも判明した。したがって、アセトアルデヒド-DNPH 複合体を単離・精製し、複合体ごと放射性炭素分析にかけることとした。この複合体は 1 分子内に 8 個の炭素原子をもつ。そのうち 1 個は DNPH 側に、2 個がアセトアルデヒド側に存在するので、複合体と DNPH 試薬の放射性炭素同位体比を測定し、その差からアセトアルデヒドの同位体比を算出することとした。室内空気のサンプリングに使用する DNPH 試薬の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を 2. 5 の方法で測定したところ、 2.42 ± 0.34 pMC という結果であり、この値をアセトアルデヒド-DNPH 複合体の測定結果の補正に用いることとした。なお pMC とは percent modern carbon の略で、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の一表示法である。石油・石炭などの化石燃料は 0 pMC、大気中 CO_2 は 110 pMC となり、おおざっぱに現生生物由来の炭素の割合を示す指標と考えることができる。

アセトアルデヒド-DNPH 複合体の炭素原子数と、AMS による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定に必要な炭素量（1 mg が理想的だが 0.1 mg までは許容可能）から考えて、アセトアルデヒドとして 0.46 mg 捕集する必要がある。室内空気中のアセトアルデヒドの一般的な濃度（20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）をもとに計算すると、約 20 m^3 の空気を捕集する必要がある。これだけ大量の空気の捕集には市販の DNPH サンプラーを使用することはできないので作製することとした。図 5 に示したように、大型ガラスカラムに DNPH を担持したシリカゲルを充填し、シリカゲル層をプラスチック製フリッツで押さえる構造とした。このシリカゲルは 60-100 メッシュで、DNPH の担持量は 3 mg /350 mg であるので、0.46 mg のアルデヒドを捕集するためには、計算上の必要最大量のさらに 2 倍量の DNPH とするために、6 g のシリカゲルを充填する必要があると算出した。

この捕集サンプラーの圧力損失は 2.25 kPa at 1.5 L/min であるため、室内空気を 10 L/min で吸引したと

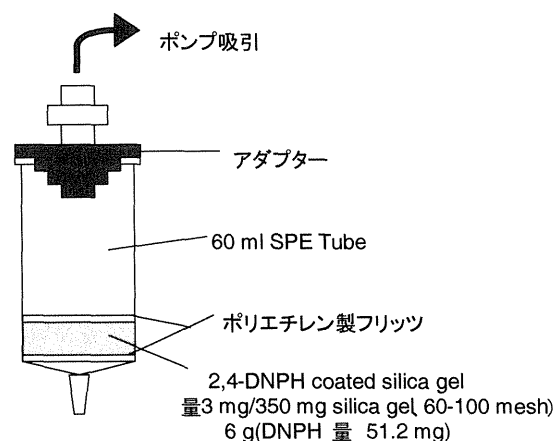


図5 開発したアセトアルデヒド捕集サンプラー

しても、用いるローボリュウムエアサンプラーの最大吸引圧 30 kPa を考慮すると問題がないことが判明した。

3.2. 分取 LC によるアセトアルデヒド-DNPH 分画

3.2.1. 分取 LC の操作条件の決定

1 mg/mL のアセトアルデヒド-DNPH 標準液（以下、濃度はアセトアルデヒド-DNPH 中のアセトアルデヒドの濃度を表すこととする）を用いて、分取 LC の諸条件を検討した。

注入量： 注入量を 50, 250, 500 μL と増加させると、500 μL でピークの分離が悪く、検出時間が大きくずれることから、注入量を 250 μL に決定した。

分取時間： アセトアルデヒド-DNPH のピークは 6.76-7.26 分であった。分取時間を 6.7-7.3 分とした。この検出時間のばらつきは 0.04 分であり、精度良くアセトアルデヒド-DNPH 分画を得ることができた。

汚染： 高濃度のアセトアルデヒド-DNPH を注入することになるので、カラム等に由来する汚染が検出された。移動相のグラディエント設定を行い、各注入後は 100% アセトニトリルで流路を洗浄することとした。

以上の検討から、分取 LC の操作条件を表 1 のように決定した。この条件でアセトアルデヒド-DNPH 標準液（1 mg/mL, 250 μL ）を 10 回繰り返し注入し、分取した同フラクションを分析したところ、アセトアルデヒド-DNPH の回収率は 96.9%ときわめて良いことを確認した。

3.2.2. 室内空気試料を用いた予備的分取検討結果

DNPH サンプラーで捕集したアセトアルデヒド-DNPH 分画の純度を検討するために、実際の室内空気を市販の DNPH サンプラーで捕集し、HPLC で波長範囲 190-950 nm をスキャンした結果を図 6 に示す。なお測定条件は 2.3. に記述したものである。

表 1 分取 LC の操作条件

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： $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$

gradient program	
Time (min)	%A(CH_3CN)
0-10	65
13-18	100
20-40	65

流速：5 ml/min

注入量：250 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）

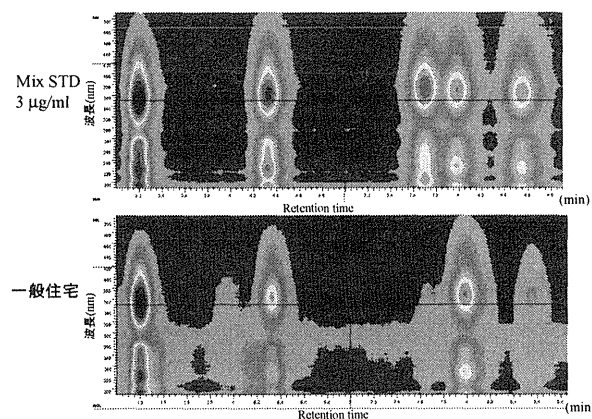


図 6 アルデヒド-DNPH のクロマトグラム

図 6 の横軸は保持時間（左 5 分、右 9 分）、縦軸は検出波長（下 190 nm、上 500 nm）を表し、吸光度を等高線表示したものである。上側はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、アセトン、プロピオンアルデヒド（左から）それぞれの DNPH 誘導体標準液のクロマトグラム、下側が実際の室内空気のクロマトグラムである。どのアルデヒド-DNPH 誘導体も 360 nm 付近と 220 nm 付近に強い吸光度を示すことがわかる。室内空気からはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンが明確に検出され、プロピオンアルデヒドがごく弱く検出されていることがわかる。左から二番目のピークであるアセトアルデヒドのやや左側（保持時間の短い側）の 240 nm 付近に弱いながらも吸光度のピークが見いだされている。この未同定化合物の保持時間はアセトアルデヒド-DNPH のそれにきわめて近いために、アセトアル

デヒド-DNPH のみを LC だけを使用して単離することが困難であることを示している。

この LC のアセトアルデヒド-DNPH 分画をさらに GCMS で定性分析した結果を図 7 に示す。測定条件は 2.4. に記述したとおりである。図の横軸は保持時間、縦軸はトータルイオン強度である。

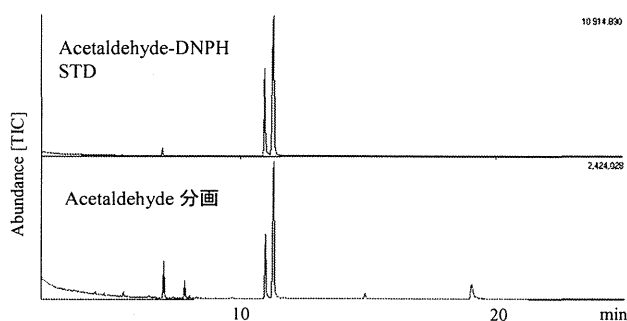


図 7 LC 分画の GCMS TIC クロマトグラム
上側:標準液、下側:室内空気から LC 分離した分画

図上側はアセトアルデヒド-DNPH 標準液、下側が室内空気を LC で分離したアセトアルデヒド DNPH 分画である。標準液のピークが二つに分かれるのは、アセトアルデヒドと DNPH が反応する際に syn-と anti-の二種類の異性体ができるためである。この GCMS クロマトグラムからも明らかなように、室内空気サンプルにはアセトアルデヒド-DNPH 以外にも複数の小さな不純物のピークが見られ、図 6 とともに、LC のみでアセトアルデヒド-DNPH を単離することが不可能であることを示したものである。

3.3. PCGC によるアセトアルデヒド-DNPH 分画の精製

図 7 で得られたアセトアルデヒド-DNPH の二本のピークそれぞれのマスペクトルを比較したものが図 8 である。この図では上から順に、標準液の syn-アセトアルデヒド-DNPH、標準液の anti-アセトアルデヒド-DNPH、LC 分離した室内空気の syn-アセトアルデヒド-DNPH、LC 分離した室内空気の anti-アセトアルデヒド-DNPH のマスペクトルを表し、横軸は質量/電荷比、縦軸はイオン強度を表す。

標準液と室内空気のマスペクトルは syn-体、anti-体とわず完全に一致していることがわかる。すなわち室内空気から分離したアセトアルデヒド-DNPH は、不純物を含まない、標準液と全く同じ物質であることを示しており、このことは、DNPH サンプラーを使用して捕集した室内空気のなかのアセトアルデヒド-DNPH 複合体を、LC と GC を併用して分取すれば、アセトアルデヒド-DNPH のみを単離することができることを表している。

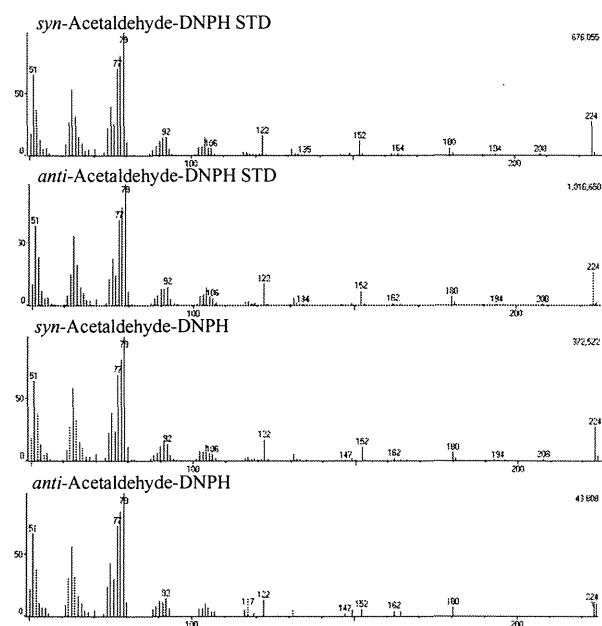


図 8 標準液、室内空気サンプルそれぞれの GC によるアセトアルデヒド-DNPH 分画のマスペクトルの比較。

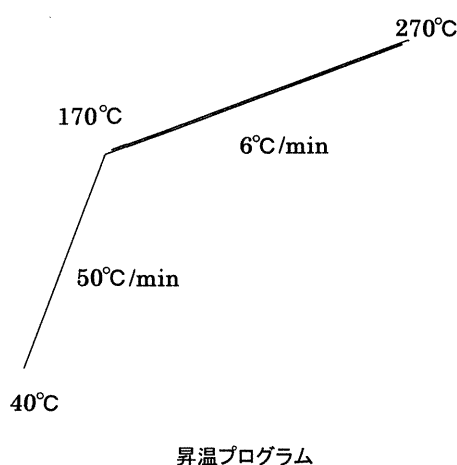
NIES-TERRA に併設された実験室内の PCGC システムと 0.5~2 mg/mL のアセトアルデヒド-DNPH 標準液（アセトアルデヒドの濃度として）を用い、同複合体の最適な分取条件を探索した。同システムを使用すると、アセトアルデヒド-DNPH は保持時間 14.6 分付近に再現性よく検出された。アセトアルデヒド-DNPH 濃度を高くすると、ピークがブロードになり、分取が困難となるので、PCGC システムに注入する際の濃度は 0.5 mg/mL とすることにした（1回注入量は 5 μ L）。

当初、標準液を 20 回繰り返し注入した際の、分取したアセトアルデヒド-DNPH の回収率は 28%と低かった。いろいろな検討を行った結果、GC カラムを通過後、システムの最終段階である、分取したアセトアルデヒド-DNPH を捕集するトラップに至る間に熱分解が起こっていることを突き止め、transfer line 等の温度条件の最適化を行った。その結果として、注入したアセトアルデヒド-DNPH の回収率は 101%ときわめて定量的な結果が得られた。

確立した PCGC 条件を表 2 に示した。この条件のもとでは、0.5 mg/mL（アセトアルデヒドとして）のサンプルを 5 μ L /回注入するので、1 注入あたり 2.5 μ g のアセトアルデヒド、13 μ g のアセトアルデヒド-DNPH が分取されることになる。AMS で安定なシグナルを得るためには 1 mg の炭素が必要として、アセトアルデヒド-DNPH には 8 この炭素原子があるので、合計で 185 回の注入が必要な計算になる。また、確立した条件のもとでは注入は 20 分に 1 回可能であるので、オートサンプラーを

表 2 確立した PCGC 操作条件

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)
 キャリヤー：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)
 検出器：FID
 注入量：5 μl
 分取時間：14・16 min



利用して 24 時間自動運転をしたとしても 3 日かかることになる。

実際の室内空気 (5 軒の家) から捕集し、分取 LC、PCGC の順に分離・精製したアセトアルデヒド-DNPH 分画の純度を GCMS で測定した結果、すべて 99%以上であった。なおここでいう純度とは、当該分画のなかで検出されたアセトアルデヒド-DNPH 以外のピークの面積をアセトアルデヒド-DNPH について作成した検量線を用いてアセトアルデヒド-DNPH 相当の濃度に換算したものを 100% からさし引いた値である。ちなみに、上記の 5 軒の家から捕集した室内空気から分取 LC で分離したアセトアルデヒド-DNPH 分画の純度は 5 軒中 3 軒が 99%以上、残りの 2 軒は 93%、98%であり、分取 LC だけでもかなりの純度まで単離・精製できることがわかった。しかし、図 6、図 7 を見ると不純物の混入が明白な場合もあることから、分取 LC に引き続く PCGC によるさらなる精製は、時間がかかるという難点はあるものの、やはり必要であると考えられる。

以上のように、分取 LC (表 1) と PCGC (表 2) を組み

合わせた分取法により、室内空気からわれわれが開発した大容量 DNPH サンプラー (図 5) に捕集したアセトアルデヒドを、99%以上の純度をもつアセトアルデヒド-DNPH として単離・精製することが可能となった。全体の単離・精製フローを図 9 にまとめて示した。

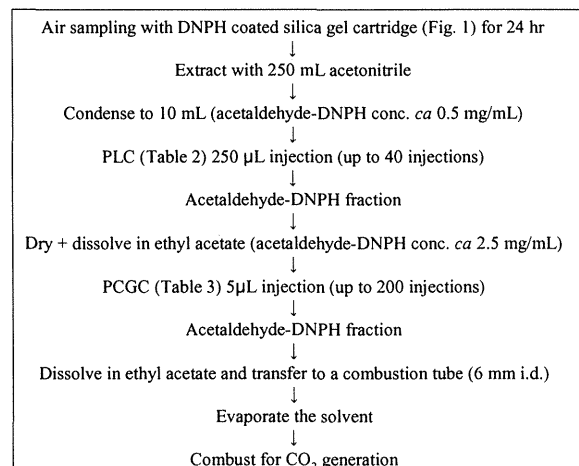


図 9 室内空气中アセトアルデヒドの単離・精製フロー図

3.4. 室内空気試料への適用

3.4.1. サンプルング

3.3. までに確立した室内空気捕集法、アセトアルデヒド単離・精製法を実際の室内空気に応用した。アセトアルデヒドの発生源としてヒトそのものもありえるが、今回は予備調査ということもあり、もっとも単純な系である新築未入居住宅を対象とした。新築未入居状態だと、接着剤等建材などに使用されている薬剤からの一時放散量が多いと考えられ、十分量のアセトアルデヒドを捕集するのが容易である、ということもある。

某ハウスメーカーの協力を得て、首都圏の新築未入居住宅でサンプルングを行った。今回の予備調査の対象家屋とサンプルング時の種々の情報を表 3 にまとめた。

表 3 サンプルング

場 所	サンプルング 期間	空 気 捕 集量 m3	室内平 均温度	室内平 均湿度
A 埼玉県飯能市	05/7 ①	14.7	30.1	62
	05/7 ②	14.4	25.7	70
B 東京都小平市	05/7 ①	14.4	30.9	60
	05/7 ②	14.4	27.0	62
C 千葉県鎌ヶ谷市	05/7 ①	14.1	23.8	73
	05/7 ②	15.1	25.9	70
D 茨城県つくば市	05/7	14.5	29.8	50
E 茨城県水海道市	05/9	7.3	28.3	64
F 茨城県牛久市	05/11①	7.5	19.4	49
	05/11②	5.9	17.8	64

A～F まですべての住宅は、同一の工務店によってたて

られた一戸建て住宅である。放射性炭素同位体分析用大型サンプラー（図 5）は、各住宅のキッチン横ダイニングルームに設置し、壁・床から 1 m 以上離してサンプラーをおいた。10 L/min のローボリュームエアサンプラーで 24 時間室内空気を吸引した。サンプリング期間中は窓、ドアなどすべて閉めきった状態であった。なお、サンプリングに際しては、大型サンプラーで放射性炭素同位体分析用試料を捕集するとともに、パッシブサンプラーを用いて室内空気中アルデヒド類濃度測定用のサンプリングも併行して行った。

表 4 にパッシブサンプラー-HPLC 法でサンプリング、定量した対象住宅の室内空気中アルデヒド類濃度の結果を示した。アセトアルデヒドの濃度は F をのぞいて厚生労働省の室内空気濃度の指針値 $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく超えており、 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度以上ときわめて高い濃度であった。

表 4 放射性炭素同位体比分析対象住宅の室内空気中アルデヒド類濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

場 所	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトン
A 埼玉県飯能市	64.6	538	435
	64.8	469	440
B 東京都小平市	31.0	193	149
	46.4	501	195
C 千葉県鎌ヶ谷市	43.7	211	77.8
	87.8	388	268
D 茨城県つくば市	56.6	234	240
E 茨城県水海道市	18.6	29.7	57.1
	19.0	31.8	61.2
F 茨城県牛久市			

新築一年以内の住宅を対象とした国土交通省の全国調査によれば、アセトアルデヒドの室内濃度（24 時間平均値）は夏期、冬季でそれぞれ $27, 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、今回の対象住宅はこれと比べてもかなり高い値であるといえる。また、表 3 に掲載したサンプリング時の室内温度と比べてみると、室内温度が高いとアセトアルデヒド濃度も高くなる傾向がみえる。だとすると F のアセトアルデヒド濃度が低かったのは気温が低いせいだったのかもしれない。

アセトアルデヒド濃度が高い理由は明らかではないが、放射性炭素同位体比を測定するという観点から見ると、どの住宅も十分量のアセトアルデヒドを捕集することができた。

3.4.2. アセトアルデヒド-DNPH の分取

表 3 の 7 住宅、10 試料を図 9 のフローにしたがって分取作業を行った。このうち実際に図 9 の最後まで行ったのは、A①、B①、C①、E、F①+②（アセトアルデヒド濃度が低かったため合計した）の計 5 試料のみであった。D はパッシブサンプラーによるアセトアルデヒド濃

度に比べて大型サンプラーで捕集したアセトアルデヒド濃度が大幅に低かったために、何らかの理由で破過が起こったものと考えて試料から除外した。

表 5 に LC による分取の結果を示した。分取回数は表 4 の室内アセトアルデヒド濃度を参考にして必要回数をあらかじめ算出したものである（濃度の低い住宅は分取回数を多くする）。

表 5 分取 LC によるアセトアルデヒド-DNPH の回収率と純度

	分取回数	回収量* mg	回収率%	純度%
A	18	3.31	94.9	99.4
B	33	6.02	80.1	99.7
C	10	3.03	89.4	99.6
	15	4.49	98.9	99.4
E	15	2.89	93.6	92.7
F	60	0.93	49.2	97.6

* アセトアルデヒド-DNPH として

表より、いずれの対象住宅においても、LC によるアセトアルデヒド-DNPH の回収率、純度はきわめて良いものであった。

表 6 は、表 5 に引き続き行った、PCGC によるアセトアルデヒド-DNPH 分取の結果である。

表 6 PCGC によるアセトアルデヒド-DNPH の回収率と純度

	分取回数	回収量* mg	回収率%	純度%
A	198	2.28	76.3	99.9
B	157	2.73	83.6	99.9
	87	1.05	68.9	99.8
C	62	1.30	29.8	99.9
	180	1.77	61.1	99.8
F	133	0.70	82.8	99.5

分取 LC に比較すると回収率が低かった。予備検討段階で標準液を 20 回繰り返して注入した際の回収率は 101%（前述）であったが、実際のサンプルでは 62~198 回の注入を繰り返した。注入毎の溶質量が多いこと、注入回数が多いこと、のために注入口や grass liner に試料らしきものが蓄積・付着したようが見られた。これらが回収率がやや悪かった原因であると考えられた。アセトアルデヒド濃度を $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 程度まで 5 倍程度希釈するとこのような注入口への付着は見られなかったことから、今後はもう少し濃度の薄い試料を注入した方が良いのかもしれない。しかし当然その分注入回数を増やさねばならず、時間がよけいにかかるというのも事実である。

一方、純度はすべて 99.5%以上という、きわめて良いものであった。

図 10 a, b, c は、F 宅の室内空気試料の分取前後のアセトアルデヒド-DNPH 分画を HPLC でスキャン分析した結果である。

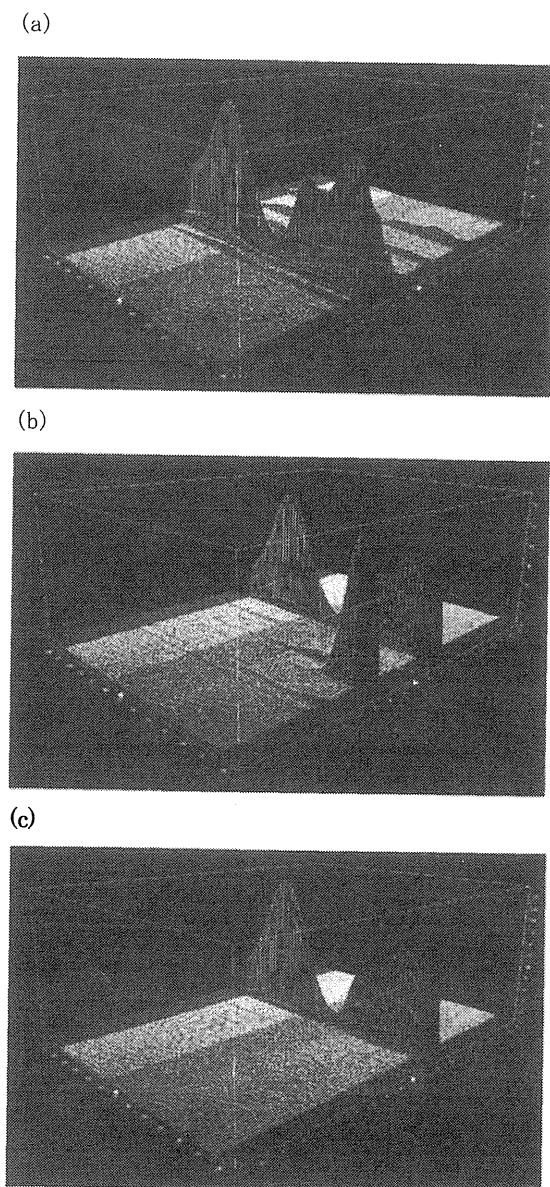


図 10 分取前後のアセトアルデヒド-DNPH 分画の
HPLC 3-D クロマトグラム

(a) サンプリング直後、(b) 分取 LC 後、(c) PCGC 後

図の横軸（図下中央から右方向）は保持時間、縦軸（図下中央から左上方向）は検出波長、立体軸は吸光度をあらわす。

図 10(a)はサンプリング直後の分離前のクロマトグラムである。図奥から二番目の小さなピークがアセトアルデヒド-DNPH である。手前の巨大なピークは未反応の DNPH である。これを分取 LC で分離したものが図 10(b)で、依然として手前にやや大きい未反応 DNPH のピークが見えるが、相対的にアセトアルデヒド-DNPH のピーク高が大きくなっていることがわかる。これをさらに PCGC で分取したものが図 10(c)で、アセトアルデヒド-DNPH 以外のピークが全く見られないことがわかる。このように放射性炭素同位体比分析用の実試料においても

図 9 の分析フローはきわめて効果的にアセトアルデヒド-DNPH を単離・精製することができる、信頼できる方法であることが再確認された。

3.4.3. 室内空気中アセトアルデヒドの放射性炭素同位体比

3.4.2. で分取した 5 軒の住宅の室内空気中アセトアルデヒド-DNPH を 2. 5 の方法で燃焼-CO₂ 精製-還元グラフアイト化し、NIES-TERRA で ¹⁴C/¹²C を測定した。

表 7 にその結果を示す。実際に測定したのはアセトアルデヒド-DNPH の ¹⁴C/¹²C なので、DNPH 単体の ¹⁴C/¹²C (2.42 pMC) を用い、以下の式で補正して求めたアセトアルデヒド単体の ¹⁴C/¹²C がこの表には掲載してある。

$$pMC_{Acetaldehyde-DNPH} = \left\{ \frac{2pMC_{Acetaldehyde} + 6pMC_{2,4-DNPH}}{8} \right\}$$

$$pMC_{Acetaldehyde} = 4pMC_{Acetaldehyde-DNPH} - 7.26$$

表 7 室内空気中アセトアルデヒドの

放射性炭素同位体比(pMC)

サンプル	¹⁴ C/ ¹² C pMC
A	50.7
B	53.1
C	44.9
E	49.4
F	67.0

サンプル C はサンプラーからのアセトニトリル溶出液を二つに分けて、分取も併行して行ったものである。二つの測定値の差 (49.4-44.9=4.8 pMC) は二つの平均値の 9.5%であり、これが現時点でのわれわれのアセトアルデヒド分取-放射性炭素同位体比測定の併行精度であるといえる。

測定値は 45~67 pMC と、新築未入居住宅の室内空気中アセトアルデヒドのうち、現生生物由来の炭素が約半分から半分強をしめるということを示唆している。未入居状態における室内空気中の現生生物由来のアセトアルデヒドは、木材からの一時放散によるものがまず考えられる。木材からアセトアルデヒドが放散されることはよく知られているが、今回の対象住宅でのアセトアルデヒド濃度 200~500 µg/m³ (表) を考えると、このうちの約半分が木材からの一時放散というのも、夏期で気温が高かったことも大きな要因であったとは考えられるが、やや考えづらい。木材からの一時放散以外には、テルペン類など木材から放散される天然由来の VOC が室内空気中で酸化反応を起こした結果として生成した二次生成ア

セトアルデヒドとが考えられる。これまでその可能性は指摘されてきているものの、二次生成がどれくらい室内空気中のアセトアルデヒドに寄与しているかは定量的にはあきらかになっていない。今回の結果の結果をもとに考えると、テルペン類を親化合物とした二次生成の寄与がかなり大きい可能性が指摘できる。

逆に、室内に高濃度で検出されたアセトアルデヒドの約半分が化石燃料由来である、ということは、依然として接着剤等に含まれるアセトアルデヒドが低減化されていないことを伺わせる。またこのアセトアルデヒドは必ずしも一次放散によるものだけでなく、他 VOC を親化合物とする二次放散の可能性も、天然由来の場合と同じく指摘できる。

3.4.4. 室内アセトアルデヒドの放射性炭素同位体分析結果に基づく考察

室内環境中のアセトアルデヒドによる健康影響リスクを低減化するためには、接着剤等に含有するアセトアルデヒドの量を減らすこと、あるいは接着剤そのものの使用量を減らすこと、という従来型の対策は依然として有効であるといえる。これは接着剤等から放散される他 VOC を親とする二次生成アセトアルデヒドの存在量を低減化する上でも重要である。それに加えて、本研究で明らかになったように、天然由来のアセトアルデヒドが薬剤由来とほぼ同等の寄与をもつということは、接着剤等の使用を控えるだけでは室内環境中のアセトアルデヒド濃度を低減化することはできないことも本研究は示している。アセトアルデヒド放散には樹種による違いがあることはよく知られているので、建材とする材木の樹種選定にも注意が必要かもしれない。また木材から放散されるテルペン類を親とするアセトアルデヒドの二次生成の寄与についても今後よりいっそう詳細な調査が必要であろう。

ただし、これは本研究で予備的に 5 軒の新築未入居住宅の室内空気中アセトアルデヒドの放射性炭素同位体分析を行った結果だけをもとにしたものであり、今後より多くの住宅についてデータを蓄積していく必要がある。

4. まとめと今後の展望

室内空気中に存在するアセトアルデヒドの起源を解析する手法として、これまでと全く異なる原理に基づく、放射性炭素同位体比を指標とした方法を提唱し、その技術的な基礎をかためた。アセトアルデヒドを大量に捕集するサンプラーを開発し、捕集したアセトアルデヒド-DNPH を LC、GC を用いて高い回収率で単離し、高純度に精製する方法を確立した。この方法を用いて首都圏の新築未入居住宅 (n=5) の室内空気中高濃度アセトアルデヒドの放射性炭素同位体比を測定したところ、天然由来

と薬剤由来がそれぞれほぼ同程度寄与していることを見いだした。接着剤等薬剤の建材・内装への使用を制限するだけでなく、木材そのものからの放散・二次生成などについてより詳細な調査が必要であることを指摘できた。

今後は新築未入居住宅だけでなく、入居後の発生源の変化を本研究で確立した方法で明らかにすることで、日常生活におけるアセトアルデヒド曝露レベルの低減化に資することができると考えられる。

<参考文献>

室内アセトアルデヒド濃度等について

- 1) IPCS *Environmental Health Criteria 167 Acetaldehyde*, WHO, Geneva, 1995.
- 2) 雨宮敬史; 大浦健; 杉山智彦; 房家正博; 松下秀鶴. 富士市夏期におけるアルデヒド類による室内外の汚染実態調査. 室内環境学会誌 **2000**, 3, 35-43
- 3) 松田俊一. 新築住宅におけるアルデヒド・ケトン類 (15 物質)、VOC 類 (19 物質) の気中濃度の現状. 室内環境学会誌 **2003**, 6, 150-153.
- 4) Park, J.S.; Ikeda, K. Exposure to the mixtures of organic compounds in homes of Japan. *Indoor Air* **2004**, 14, 413-420.
- 5) (財)住宅リフォーム・紛争処理支援センター. 室内空気に関する実態調査 (住宅編) 平成 15 年度報告書概要版. **2004**

PCGC による化合物の単離・精製について

- 6) Eglinton, T.I.; Aluwihare, L.I.; Bauer, J.E.; Bruffel, E.R.M.; McNichol, A.P. Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrixes for radiocarbon dating. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 904-912.
- 7) Uchida, M.; Shibata, Y.; Kawamura, K.; Yoneda, M.; Tanaka, A.; Uehiro, T.; Morita, M. Isolation of individual fatty acids from sediments for radiocarbon analysis using preparative capillary gas chromatography (PCGC) at NIES-TERRA. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2000**, 172, 583-588.
- 8) Matsumoto, K.; Kawamura, K.; Uchida, M.; Shibata, Y.; Yoneda, M. Compound specific radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of fatty acids in a continental aerosol sample. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 4587-4590.
- 9) Reddy, C.M.; Pearson, A.; Xu, L.; McNichol, A.P.; Benner, B.A. Jr.; Wise, S.A.; Klouda, G.A.; Currie, L.A.; Eglinton, T.I.; Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1774-1782.
- 10) Kanke, H.; Uchida, M.; Okuda, T.; Yoneda, M.; Takada, H.; Shibata, Y.; Morita, M. Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2004**, 223-224, 545-554.

NIES-TERRA における放射性炭素同位体比の測定について

- 11) Kume, H.; Shibata, Y.; Tanaka, A.; Yoneda, M.; Kumamoto, Y.; Uehiro, T.; Morita, M. The AMS facility at the National Institute for Environmental Studies (NIES), Japan. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **1997**, 123, 31-33.
- 12) Tanaka, A.; Yoneda, M.; Uchida, M.; Uehiro, T.; Shibata, Y.; Morita, M. Recent advances in ^{14}C measurement at NIES-TERRA. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **2000**, 172, 107-111.
- 13) Uchida, M.; Shibata, Y.; Yoneda, M.; Kobayashi, T.; Morita, M. Technical progress in AMS microscale radiocarbon analysis. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **2004**, 223-224, 313-317.

<研究協力者>

平成 17 年度

加藤好美 東京大学新領域創成科学研究科修士課程
(当時)

篠原直秀 (独)産業技術総合研究所
内田昌男 (独)海洋研究開発機構
松田あゆり (独)国立環境研究所

平成 18 年度

倉又未来 東京大学新領域創成科学研究科修士課程
篠原直秀 (独)産業技術総合研究所
内田昌男 (独)海洋研究開発機構
松田あゆり (独)国立環境研究所