

2,4-DNPH 固相カートリッジ／高速液体クロマトグラフィー法による 室内空气中のカルボニル化合物の測定

中山 和好, 成富 武治, 福嶋 得忍, 日野 隆信

Determination of Carbonyl Compounds in Indoor Air by 2,4-DNPH-coated Silica Cartridge/HPLC

Kazuyoshi NAKAYAMA, Takeharu NARITOMI,
Tokunin FUKUSHIMA and Takanobu HINO

I はじめに

近年、生活の利便性、快適性の追求とともに、多種類の化学物質が建築材料、生活用品の中に多く取り入れられるようになった。これに伴い、それらが室内空气中に揮散し、居住者に対し目や喉に刺激を与え、頭痛、アレルギーを引き起こす「シックハウス症候群」, 「化学物質過敏症」と言われる健康被害が新聞などで多々報告されるようになった。化学物質の中では、ホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) が、上記健康被害の主要な原因物質と考えられている。また、これらの中には、発がん性の可能性が考えられる物質も含まれており、長期暴露による健康影響も懸念されている¹⁾。

ホルムアルデヒドは、合板・パーティクルボードなどに使われる接着剤に多く使用され、これらの建材を使用した新築の家屋では、室内空气中のホルムアルデヒド濃度の高い事が報告されている²⁾。このような状況の中で平成9年6月、厚生省はホルムアルデヒドに関し、健康被害を低減していくために室内濃度指針値、 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (0.08ppm) (30分平均) を提案した³⁾。空气中的ホルムアルデヒドの分析は、ホルムアルデヒドを2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) と反応させ、安定なヒドラジン誘導体 (ヒドラゾン) として捕集し、ガスクロマトグラフ法 (GC-FTD, GC-MS) 又は高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) で測定する方法が示されている⁴⁾。2,4-DNPHによる捕集方法では、ホルムアルデヒドの他にカルボニル基 ($\text{O}=\text{C}<$) を持った他のアルデヒド、ケトン類も捕集され、一斉分析が可能である。捕集においては、取り扱いが簡単な2,4-DNPH含浸シリカゲルを充填した固相カートリッジが市販され、利用されている。今回、著者らは、アメリカカリフォルニア州大気保全局 (CARB) で示されている、大気、自動車排ガス中の13種のカルボニル化合物について、高速液体クロマトグラフ法による測定方法を検討した。さらに市販の捕集固相カートリッジを用い、報告例の少ないホルムアルデヒド以外の室内空气中のカルボニル化合物を測定し、また、冬季の暖房器の影響を調べたので報告する。

II 実験方法

1. 試薬

標準溶液: スベルコ社製アセトアルデヒド2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, アセトン2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, アクロレイン2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, ベンズアルデヒド2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, 2-ブタノン2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, n-ブチルアルデヒド2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, クロトンアルデヒド2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, ホルムアルデヒド2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, ヘキサアルデヒド2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, メタクロレイン2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, プロピオンアルデヒド2,4-DNPH $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$, m-トルアルデヒド2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, バレルアルデヒド2,4-DNPH $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$, RADIANT社製前記13種混合標準液 $30\ \mu\text{g}/\text{ml}$, いずれもアセトニトリルで適宜希釈し用いた。アセトニトリルは関東化学社製、高速液体クロマトグラフ用を使用した。

2. 装置

1) カルボニル化合物採取装置

捕集カートリッジ: ウォーターズ社 Sep-Pak XPoSure, オゾン除去用Sep-Pak Ozone Scrubber (ヒドラゾンを分解するオゾンを除去する)

捕集用ポンプ: ガステック社製 携帯型ガス採取装置GSP-250 FT型

気圧計: OREGON SCIENTIFIC社製 ELECTRONIC BAROMETER

温度計: いしはら社製 最高最低温度計

2) 高速液体クロマトグラフ

ポンプ: 島津LC-10AD カラムオープン: 島津CTO-10A

オートインジェクター: SIL-10AXL フォトダイオードアレー
検出器: ウォーターズ社 996

(測定条件)

カラムオープン: 40°C 注入量: $20\ \mu\text{l}$ 移動相: アセトニトリル-水系 $1\ \text{ml}/\text{min}$ 分離カラム: ジーエルサイエンスInertsil ODS-2 ($5\ \mu\text{m}$ $4.6\text{mmi. d}\times 150\text{mm}$, $4.6\text{mmi. d}\times 250\text{mm}$), Inertsil ODS-80A ($5\ \mu\text{m}$ $4.6\text{mmi. d}\times 250\text{mm}$) 測定波長: 360nm

3. 実験

1. HPLC条件 (カラムと移動相) の検討

アセトニトリル-水系の単一の移動相で、装置的にも簡易に測

2,4-DNPH 固相カートリッジ/高速液体クロマトグラフィー法による室内空气中のカルボニル化合物の測定

定する方法を検討した。分離カラムは測定条件に示した3本のODSカラムについて検討した。4.6mmi.d×150mmのもの1本、4.6mmi.d×250mmのもの2本である。移動相は、アセトニトリル/水の割合、50/50、60/40、65/35を用い、13種混合標準液を注入し分離の状況を調べた。クロマトグラムのピーク確認は、単成分の標準液を注入し、保持時間と吸収スペクトルから同定した。

2. 室内空气中のカルボニル化合物の測定

3家庭(A, B, C宅)に協力していただき、室内空气中の13種のカルボニル化合物を夏季と冬季に測定した。測定の手順は、捕集用ポンプの流量を100ml/minに設定、オゾン除去用Sep-Pak Ozone Scrubber, 捕集用カートリッジSep-Pak XPoSureを連結し取り付けられた。ほぼ部屋の中央で一定時間吸引し、カルボニル化合物を捕集した。平行して気温、気圧を測定した。吸引後、カートリッジの両端を密栓し、4℃で保存した。同様に、屋外で外気を吸引、捕集した(捕集用ポンプの台数の関係上、同日に室内、屋外での捕集ができなかった)。捕集後2日以内に、カートリッジにアセトニトリル3mlを、1~2ml/minの流量で流し、DNPH誘導体を溶出させた。溶出液をアセトニトリルで全量3mlにし、そのもの、また、アセトニトリルで10倍希釈しHPLCで測定した。各物質の同定は保持時間と吸収スペクトルを標準物質と比較して行った。定量は、ピーク高さの絶対検量線法で行った。ブランク試験は、試料採取用と同一ロットの捕集用カートリッジ3本を、試料と同様な操作を行いブランク値を求めた。測定値はブランク補正を行い、捕集時の平均気温と平均気圧から、20℃、1気圧時に換算した。

測定家屋と室内の概況

A宅(千葉県大網白里町):木造住宅で築1年、住宅地域に立地し、県道に面している。室内空気は1F居間(6畳+フローリング9.9㎡、壁、天井はビニールクロス)で、外気は1F濡れ縁で捕集した。

B宅(千葉県千葉市):木造住宅で築3年、住宅地域に立地。室内空気は1F洋間(9.9㎡、フローリング、壁、天井はビニールクロス)で、外気は2Fベランダで捕集した。

C宅(千葉県柏市):住宅は鉄骨、木造住宅で築12年、住宅地域に立地し、交通量の多い市道に面している。室内空気は1F居間(4.5畳+フローリング14.01㎡、壁、天井ともビニールクロス)と和室(6畳、壁はビニールクロス、天井は合板)の2ヶ所。外気は1F濡れ縁で捕集した。3戸とも一戸建ての家屋である。

3. 冬季暖房器具の違いによるカルボニル化合物の濃度

C宅居間にて、ガスストーブ(都市ガス)、石油ストーブ、電気ストーブ使用時の室内空气中のカルボニル化合物の濃度を測定した。通常の生活スタイルで暖房器具を使用してもらい、その状況は次のとおりである。

使用時間は朝、夕断続して使用した合計の時間である。

電気ストーブ(反射型800w) 使用時間 6hr30min 室温 7~18℃

ガスストーブ(強制対流式 都市ガス13A 4000Kcal/hr)

使用時間 7hr45min 室温 8~20℃

石油ストーブ(反射型1800Kcal/hr) 使用時間 5hr10min 室温 8~22℃

III 結果と考察

1. HPLC条件(カラムと移動相)の検討

13種類のカルボニル化合物の測定において、白井⁹⁾の方法は4.6mmi.d×150mmのODSカラムを用い、テトラヒドロフラン-水とアセトニトリルのグラジュエント分析である。RADIAN社の13種混合標準液の確認分析に用いられている方法⁹⁾も水-アセトニトリルのグラジュエント分析である。著者らは、測定の簡易化のため、アセトニトリル-水系の単一の移動相で検討した。まず最初にカラム長の短いInertsil ODS-2 4.6mmi.d×150mmのカラムを用い、アセトニトリル/水の割合、50/50、60/40、を使用した時の13種混合標準液の分離を調べた。13物質が溶出してくる時間は、アセトニトリル50/水50で42分、アセトニトリル60/水40で17分であった。出現したピーク数はいずれも11であり、この条件では分離しない化合物があった。単成分の標準液を注入し確認した結果、アクロレインとアセトン、2-ブタノンとn-ブチルアルデヒドのピークが重なっていた。カラム長を長くすることで分離が改善されるかを、カラム長250mmの2種のカラムを用い検討した。2種類のカラムの違いは、充填剤のシリカゲルの細孔がInertsil ODS-2は150Å、Inertsil ODS-80Aは80Åである。移動相にアセトニトリル50/水50を用いた時、いずれのカラムもアクロレインとアセトンのピークが重なり、13物質が溶出するまで80分ほどかかった。移動相アセトニトリル60/水40を用いた場合のInertsil ODS-2のクロマトグラムとスペクトルを図-1に示した。13物質のピークが分離し、30分以内で溶出した。Inertsil ODS-2とInertsil ODS-80Aを比較した時、13物質の溶出時間においてはそれほど差が見られなかったが、Inertsil ODS-80Aは2-ブタノンとn-ブチルアルデヒドの分離が悪かった。さらに、移動相アセトニトリル65/水35の場合、2本のカラム共、溶出時間は20分ほどであったが、2-ブタノンとn-ブチルアルデヒドが分離しなかった。したがって、以後の測定はInertsil ODS-2 250mmカラムを用い、移動相にアセトニトリル60/水40、流量1ml/min、カラム温度40℃で行った。図-1に示した各物質のスペクトルを比較すると、いずれも360nmの前後に最大吸収波長を示す類似したものであったが、最大吸収波長と300nm以下の吸収の形に若干、差が見られた。

図-2に測定した室内空气中のクロマトグラムの一例を示した。

2. 室内空气中のカルボニル化合物の測定結果

夏季、冬季に測定した結果を表-1に示した。今回の測定において外気では、ホルムアルデヒド(2.1~10.2μg/m³)、アセトアルデヒド(1.49~2.91μg/m³)アセトン(1.03~2.09μg/m³)のみが検出された。室内ホルムアルデヒドの濃度は12.3~70.6μg/m³であり、報告された日本の中古住宅での濃度12~62μg/m³と同様であった。アセトアルデヒドは欧米住宅で平均10μg/m³との報告⁹⁾があるが、今回の測定においては、2.9~22.7μg/m³の範囲であり、平均14.0μg/m³であった。アセトンは3月12日C宅和室で測定した濃度が261μg/m³で他の室内より極端に高い値を示した。聞き取り調査の結果から、接着剤の使用やアセトンを含んだ溶剤の使用が考えられた。この測定値を除けば、報告された日本の12ヶ月を経た既設住宅の濃度15~170μg/m³と近い値であった。室内においてはこの他に、プロピ

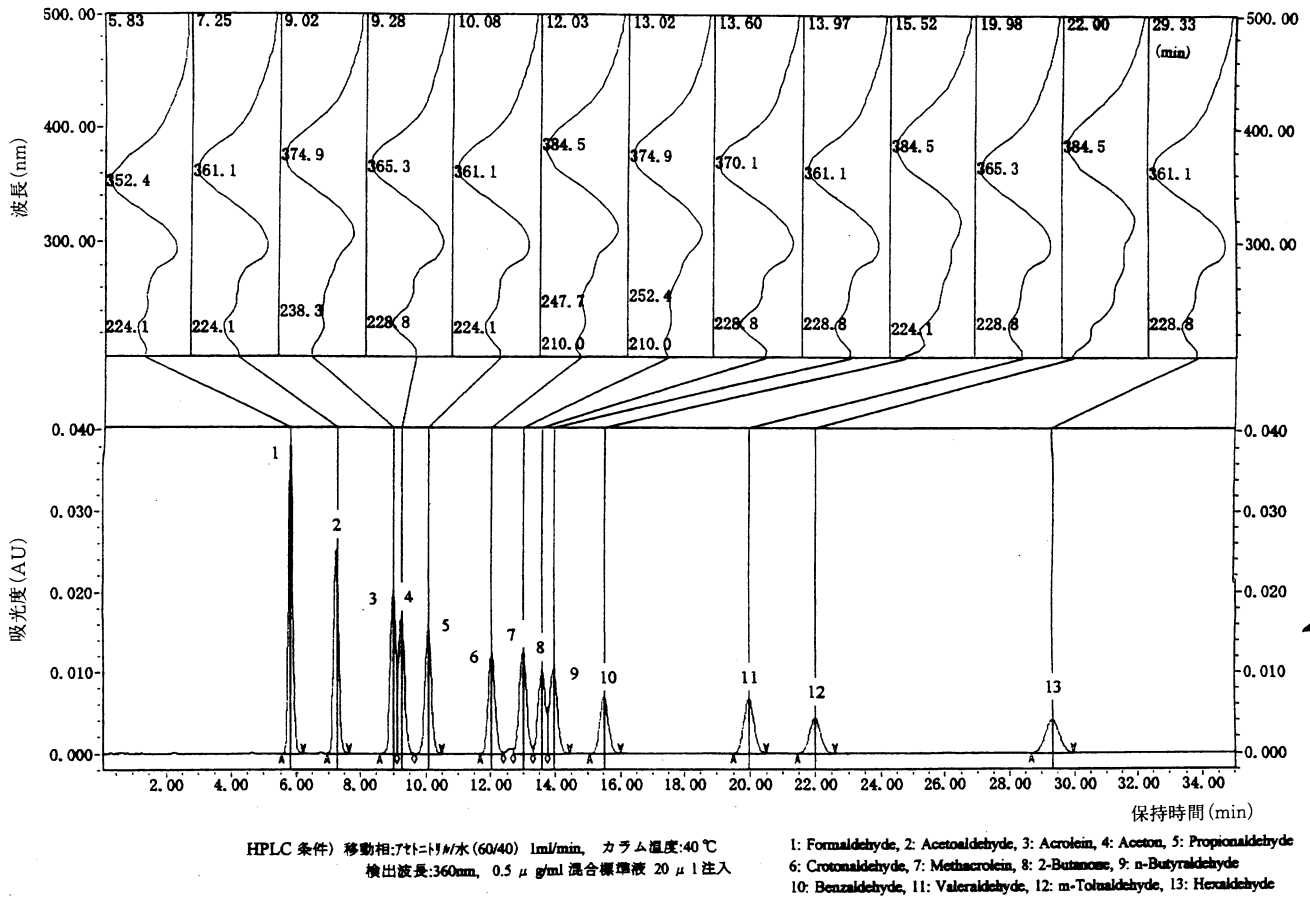


図-1 Inertsil ODS-2 25cmカラムにおけるクロマトグラムとスペクトル

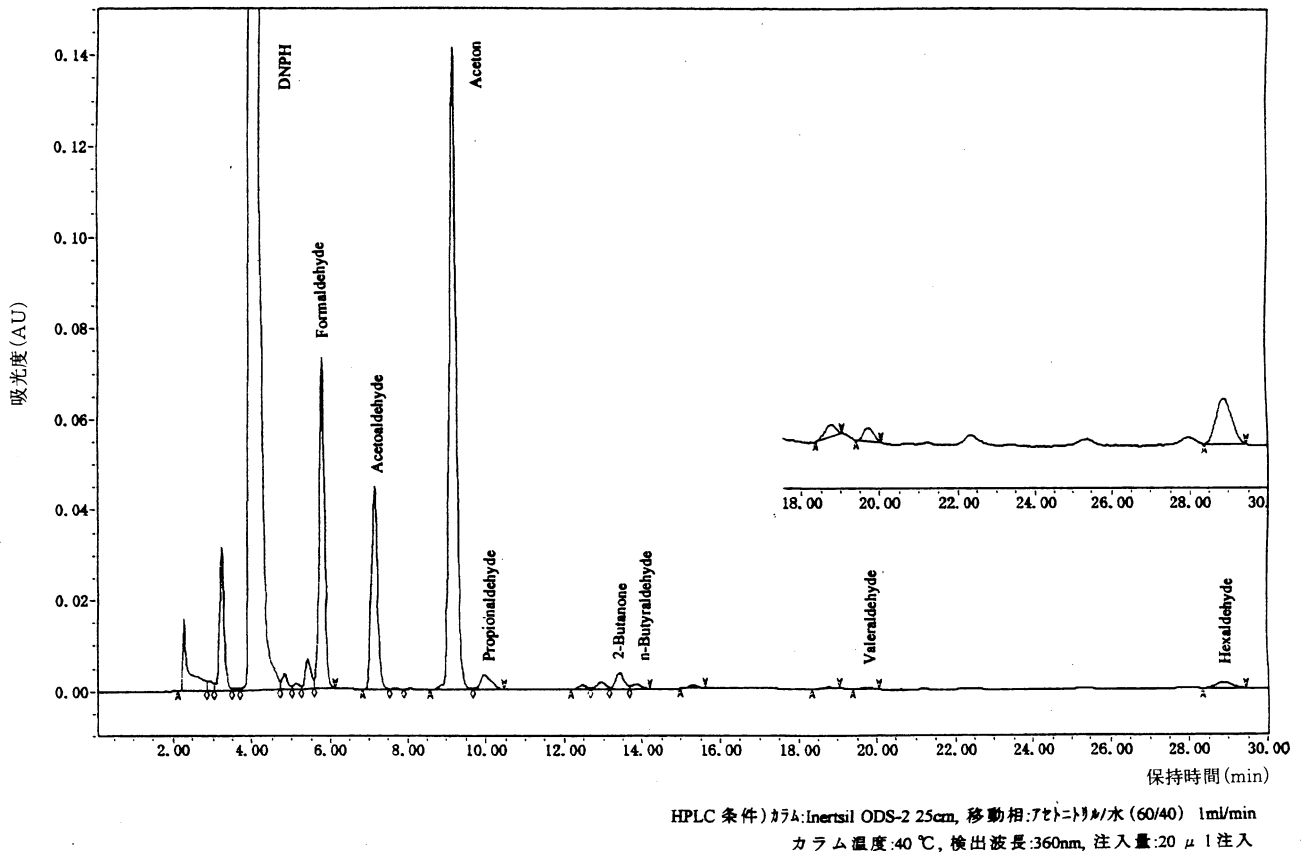


図-2 C宅の室内空気クロマトグラム

2,4-DNPH 固相カートリッジ/高速液体クロマトグラフィー法による
室内空气中のカルボニル化合物の測定

表-1 カルボニル化合物の測定結果

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定月日	98年 6月30日	7月7日	3月18日	6月11日	2月17日	6月23日	2月16日	7月6日	3月12日	6月10日	6月10日	定 量 下 限 値
	A宅外気	B宅外気	C宅外気	C宅外気	A宅室内	A宅室内	B宅室内	B宅室内	C宅室内 和 室	C宅室内 和 室	C宅室内 居 間	
Formaldehyde	5.5	10.2	2.1	2.1	14.0	30.8	12.3	70.6	27.2	52.1	27.2	0.6
Acetoaldehyde	2.6	2.9	2.4	1.5	11.5	12.9	2.9	19.8	22.7	16.9	11.5	0.8
Acrolein												0.04
Aceton	2.2	1.0	5.3	2.1	25.7	9.3	25.5	18.4	261	24.9	12.4	0.3
Propionaldehyde					2.20				2.00			0.05
Crotonaldehyde												0.07
Methacrolein												0.07
2-Butanone					3.60				10.7			0.09
n-Butyraldehyde								62.5				0.08
Benzaldehyde								7.0				0.2
Valeraldehyde												0.2
m-Tolualdehyde												0.2
Hexaldehyde						2.8		4.3	3.2	4.3	2.3	0.2
捕集量 (L)	142	150	146	58.9	24	153	24	142	51	138	137	144

オンアルデヒド, 2-ブタンオン, n-ブチルアルデヒド, ベンズアルデヒド, ヘキサアルデヒドが検出された。ヘキサアルデヒドは2月17日のA宅室内, 2月16日B宅室内を除き, 他の室内すべてで検出された。しかし, 検出されなかった両日の測定においては, 捕集量が24Lと少なく, そのために検出されなかったと考えられた。表-1にサンプル量144L (吸引量100ml/min×24hr)での定量下限値を示した。ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトンはカートリッジブランクで検出され, 3本のカートリッジの10 σ (標準偏差)で算出した。他の物質はカートリッジブランクで検出されなかったため, 13種混合標準液0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を20 μl 注入した時のクロマトグラムのSN比3で求めた。

3. 冬季暖房器具の違いによるカルボニル化合物の濃度

結果を表-2に示した。使用時間は昼間に居住者が留守のため朝, 夜の時間帯であった。石油, ガスの燃焼による濃度の増加, 暖房器具の違いによる明確な差は見られなかった。ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトンいずれも, 測定した他宅室内濃度と比較しても, 高い濃度は示さなかった。しかし, 同室の夏季の測定では検出されなかったプロピオンアルデヒド, 2-ブタンオン, バレルアルデヒドがいずれも検出された。これは, 冬季が夏季に比較し室内が密閉されること, 夏季との生活スタイルの差 (冬季のカーベットの使用など) が影響すると考えられた。

表-2 暖房器具による影響

($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (C宅居間)

測定月日	98年3月16日	3月17日	3月19日	6月10日	3月18日	6月11日
	電気ストーブ	ガスストーブ	石油ストーブ	夏 季	外 気	外 気
Formaldehyde	19.9	18.9	27.5	27.2	2.1	2.1
Acetoaldehyde	17.3	14.8	20.1	11.5	2.4	1.5
Acrolein						
Aceton	85.3	37.4	25.3	12.4	5.3	2.1
Propionaldehyde	1.99	1.05	1.97			
Crotonaldehyde						
Methacrolein						
2-Butanone	3.8	5.9	5.4			
n-Butyraldehyde	1.2					
Benzaldehyde						
Valeraldehyde	0.6	0.4	0.8			
m-Tolualdehyde						
Hexaldehyde	1.2	2.1	3.4	2.3		
捕集量 (L)	141	142	141	137	146	58.9

IV まとめ

13種のカルボニル化合物の2,4-DNPH誘導体のHPLC測定での検討を行った。その結果、250mm長のODSカラムを用い、アセトニトリル60/水40の単一の移動相で最適の分離条件を得た。その方法で、3家庭の室内、屋外空気中の13種のカルボニル化合物を測定した。屋外では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンが検出された。室内ではこれらの化合物の他に、プロピオンアルデヒド、2-ブタノン、n-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヘキサアルデヒドが検出された。冬季の暖房で使用された、電気、ガス、石油ストーブの違いによるカルボニル化合物の濃度に大きな差は見られなかった。検出されたカルボニル化合物は、いずれも溶剤、香料、合成ゴム、合成樹脂などに含有されており¹⁰⁾、日常生活の中で利用され、揮散したものと考えられた。

謝辞

本研究にあたり、資料をいただきました千葉県環境研究所水上雅義大気第二研究室長、ならびに内藤季和研究員に深謝します。

V 文献

- 1) 安藤正典：室内空気汚染と化学物質，資源環境対策，Vol. 33, No. 4 (1997)～Vol. 34, No. 3 (1998) 連載
- 2) 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部，平成8年度暴露評価研究，ホルムアルデヒド暴露評価研究報告 (1997)
- 3) 厚生省：快適で健康的な住宅に関する検討会議/健康住宅関連基準策定専門部会化学物質小委員会 (1997)
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課監修 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編 有害大気汚染物質測定の実際 (1997)：日本環境衛生センター，157-200
- 5) 臼井淳 (1993)：HPLCによるDNPH化カルボニル化合物の分離の検討，第34回大気汚染学会講演集，238
- 6) RADIAN INTERNATIONAL LLC：Certificate of Analysis for ALDEHYDE/KETONE-DNPH WORKING STANDARD-13
- 7) 安藤正典 (1998)：室内空気汚染と化学物質，資源環境対策，Vol. 34 No. 1, 53-60
- 8, 9) 松本秀明 (1998)：化学物質による室内汚染，大気環境学会誌，第33巻，第2号，A19-A30
- 10) MERCK & CO., INC：THE MERCK INDEX 10th Edition (1983)