

# 室内空气中アルデヒドの起源解析に関する研究

## ～二次生成と木材起源～

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻

環境健康システム学分野 2008年3月修了 66748 倉又未来

担当教官 吉永淳 准教授

キーワード 室内空気, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, 放射性炭素同位体, 一次放散, 二次生成, 接着剤, 木材

### 1 概要

室内空气中のホルムアルデヒド(以下HCHO)およびアセトアルデヒド(以下CH<sub>3</sub>CHO)はシックハウス症候群の発症に大きく関わるとされ注目を集めてきた。これまでHCHOの発生源は建材に使用された接着剤・防腐剤からの放散が注目され, 2003年の建築基準法改正等の対策が功を奏し, 新築住宅中のHCHO濃度は低下してきたが, 最近ではそれも下げ止まりとなっている。また, CH<sub>3</sub>CHOはこれまでに濃度の低減化は見られていない<sup>1)</sup>。

最近では指針値を下回る低濃度の曝露であっても小児に対するアレルギー, 喘息のリスクの増加といった健康影響が報告されてきている。また, HCHO, CH<sub>3</sub>CHOは発ガン性をも有することから発ガンへの影響も懸念される<sup>2), 3), 4)</sup>。アルデヒドの発生源には接着剤・防腐剤以外にも多様な発生源が存在するため, 今後の更なる濃度低減化のためにはその発生源の詳細な寄与を推定する必要がある。発生源の中でも室内中のVOCとオゾン, OHラジカルが反応してアルデヒドを生じる二次生成と建材・家具などに使われた木材自体からの放散という2つの発生源は, 大きな寄与を持っている可能性があるが, 実室内環境における寄与は未だ解明されていない。これらの発生源がどれほどの寄与を持つかを推定することで, 低減化対策の方向性を導けるものと考えられる。

### 2 研究目的

本研究ではアルデヒド濃度の低減化に向け, 室内環境におけるアルデヒドの起源を放散と二次生成とに大きく2つに分け, さらにそれらを人為起源, 木材起源に2分した4つの起源に単純化し, それぞれの寄与割合を推定する。そして, 得られた結果より今後のアルデヒドのリスク低減化対策の方向性を考察する。

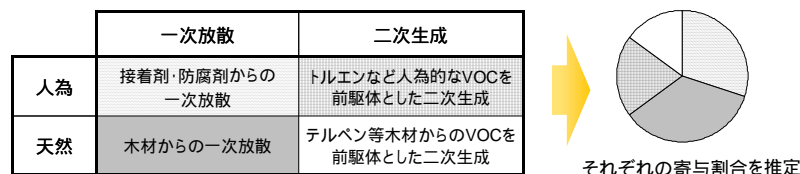


Fig. 1 アルデヒド起源解析イメージ

### 3 一次放散 / 二次生成

#### 3.1 アルデヒド濃度経時変化測定

##### 3.1.1 方法

大気環境中では, 日中大気オキシダント濃度の上昇によりアルデヒドの二次生成が活発になり, アルデヒドの濃度も日中に急激に上昇する<sup>5)</sup>。予備的に東京大学柏キャンパス環境棟部屋A, 部屋Bにてオゾン濃度の測定を行ったところ, 室内でも夜間に比べ日中にオゾン濃度が高くなることが確認された。そこで, 2007/8/16/11:00 - 17:11:00 にかけて同部屋に

てアルデヒド濃度経時変化を測定した。サンプラーはSep-Pak Exposure<sup>TM</sup> Aldehyde Sampler (Waters製)を用い、大気吸引量 1.5 L/minで吸引し、3 h毎、8回の24 hのサンプリングを行った。サンプルは5 mLアセトニトリルで抽出し、HPLC-UVで濃度を測定した。建材から放散するアルデヒドは気温が上昇すると放散速度が高くなることが報告されているため、サンプリング時にはエアコンを利用して気温が一定になるように調節した。また、外気のおキシダント濃度として柏キャンパスより最も近い大気汚染物質広域監視システムの観測地点である千葉県流山市平和台のおキシダント濃度を参考にした。

### 3.1.2 結果

Fig. 2 にアルデヒド濃度経時変化を示す。部屋 A の HCHO が外気のおキシダント濃度の上昇に合わせるように日中に濃度のピークが見られ、実室内環境においても二次生成が起ころうことが示唆された。

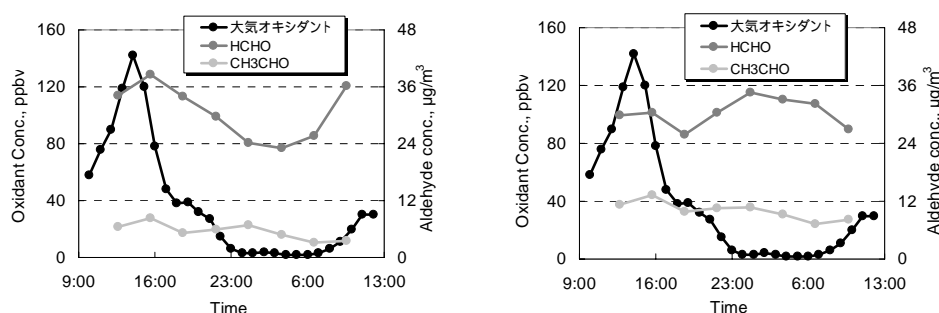


Fig. 2 環境棟におけるアルデヒド濃度経時変化 (左: 部屋A, 右: 部屋B)

## 3.2 一般住宅における昼夜のアルデヒド濃度測定

### 3.2.1 方法

次に一般住宅における二次生成寄与を求めるために2006年8月-11月の間、東京大学新領域創成科学研究科の非喫煙者の学生宅9軒および東京大学柏キャンパス環境棟部屋Cにおいて計13回のサンプリングを行い、日中と夜間のアルデヒド濃度の測定を行った。アルデヒドの捕集にはパッシブサンプラーDSD-DNPH (Supelco製)を用い、サンプリング後アセトニトリルで抽出し、HPLC-UVで濃度を求めた。サンプリング中はガス器具などの使用を控えて生活による影響を排除した。

### 3.1.2 結果

測定された各住宅の昼夜のアルデヒド濃度をFig. 3に示す。日中に濃度が高くなる傾向はなく、日中と夜間のアルデヒド濃度に有意な差は見られなかった (HCHO,  $p = 0.063$ ; CH<sub>3</sub>CHO,  $p = 0.127$ ; どちらも対応のあるt検定)。

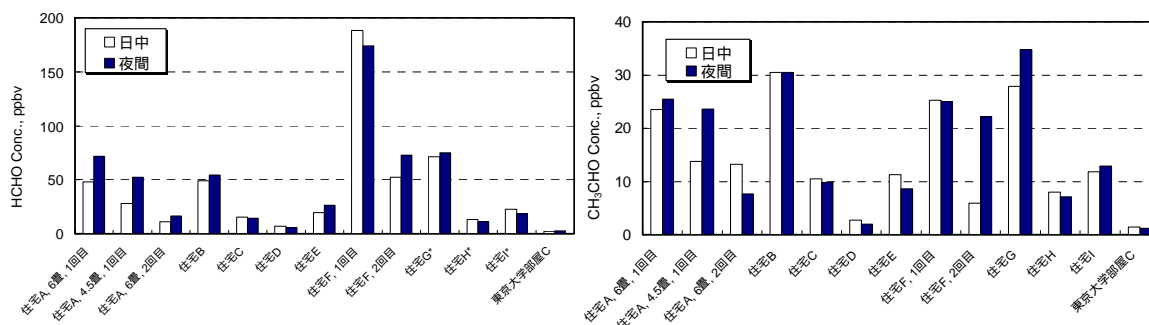


Fig. 3 昼夜のアルデヒド濃度測定結果 (左: HCHO, 右: CH<sub>3</sub>CHO)

大きな時間範囲での平均濃度でみるとアルデヒドの二次生成の影響が見られないことから一般住宅における二次生成は存在したとしても寄与としては小さいことが示唆された。

#### 4 天然起源 / 人為起源

##### 4.1 方法

天然（木材）起源の寄与の推定は室内空気アルデヒド中の放射性炭素同位体比（ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）から求めることにした。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ は、石油、天然ガスなど化石資源中の炭素ではその値がゼロとなる特性があり、工業的に化石資源より造られた接着剤・防腐剤由来のアルデヒドは $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ はゼロとなる。その一方、木材などのバイオマス炭素は一定の比を持っており、木材から放散するアルデヒドも一定の同位対比をもつ。そのため、これらの発生源が合わさって存在する室内空気中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定することで室内空気中アルデヒドの天然起源の寄与割合を求めることができる。

##### 4.2 分析方法の検討

試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ は加速器質量分析器にて行うが、そのためには室内中の揮発性有機化合物からHCHOならびに $\text{CH}_3\text{CHO}$ のみを選択的に取り出す必要がある。本研究では室内空気中アルデヒドをDNPH捕集材によりアルデヒド-DNPHとして捕集、分取液体クロマトグラフィー（PLC）によりサンプルからHCHO-DNPH、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ -DNPHの単離、GCを応用した分取キャピラリーガスクロマトグラフィー（PCGC）による単離を組み合わせアルデヒドを単離することにした。しかしながらこれらの過程で回収率が低下した場合、同位体分別効果により $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定結果に影響を及ぼす可能性がある。そこで実サンプルの分析の前にPLCならびにPCGCのPLC、PCGCの単離条件を最適化し、標準試料を用いた単離を行い、回収率を確認した。単離回収結果をTable 1に示す。それぞれで十分な回収率で単離できることが確認されたため、実サンプルも同条件で単離を行うことにした。実サンプルではこのようにして単離されたサンプルをグラファイト化し、AMSで測定を行う。

Table 1 標準試料を用いた単離回収率

	PLC 単離回収率 %	PCGC 単離回収率 %
HCHO	94.8	97.2
$\text{CH}_3\text{CHO}$	96.6	88.9

##### 4.3 発生源サンプルのアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定

発生源である木材、接着剤から放散するアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するためにデシケータを用いた装置を構成し、アルデヒドの捕集を行った。試料にはHCHOを放散しやすいメラミン・ユリア樹脂系の接着剤A、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ を放散しやすい酢酸ビニル系の接着剤B、無垢フローリング材用のヒノキ木材片を用いた。捕集された各試料からのアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定結果をTable 2に示す。

Table 2 発生源サンプルの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定結果

サンプル	補足	pMC, %	
		HCHO	$\text{CH}_3\text{CHO}$
接着剤 A	メラミン・ユリア	9.29	-
接着剤 B	酢酸ビニルエマルジョン	-	13.7
ヒノキ木材片	無垢フローリング材(3回分)	66.3	80.1

接着剤では原料としてなんらかのバイオマス由来の物質が多少含まれていると考えられ、完全に 0 pMC (pMC: バイオマス炭素の割合) とはならなかったが、この pMC を用いて室内空气中アルデヒドの pMC から接着剤起源割合を算出することにした。一方、木材ではサンプリング時の汚染等から予想された 100 pMC を大きく下回る値となってしまった。これはサンプリング時の汚染が原因と考えられ、実際に追加実験で汚染が確認された。木材からの放散は原理的に pMC = 100 なので以下の検討では木材由来のアルデヒドは 100 pMC として室内空气中アルデヒドの木材起源寄与割合を求めることにした。

#### 4.4 室内空气中アルデヒドの<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C測定

2007/1月-7月にかけて非喫煙者住宅 10軒において計 13回のアルデヒドのサンプリングを行った。サンプルはPLC, PCGCによる単離を行い、高い純度で回収されたHCHO-DNPH 11サンプル, CH<sub>3</sub>CHO-DNPH 8サンプルの計 19サンプルを<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C測定した。

室内空气中HCHOの木材起源寄与割合は平均 15.1%, H<sub>3</sub>CHOでは 68.6%であった。各住宅のアルデヒド濃度に木材・接着剤起源寄与割合を掛けて算出した各起源に相当する濃度をFig. 4に示す。HCHOは各住宅とも接着剤起源が圧倒的に高く、木材起源はどの住宅でも低い値となった。発ガンリスクを考慮した場合、より一層の濃度低減化が必要であることから、接着剤等の人為的な添加を可能な限りゼロに抑える必要があると考えられる。一方CH<sub>3</sub>CHOは各住宅とも木材起源が高かった。そのため、木材からの放散の抑制といった直接的な対策、もしくはそれが困難ならば換気の向上、空気清浄機による除去等間接的な対策が必要だと考えられる。

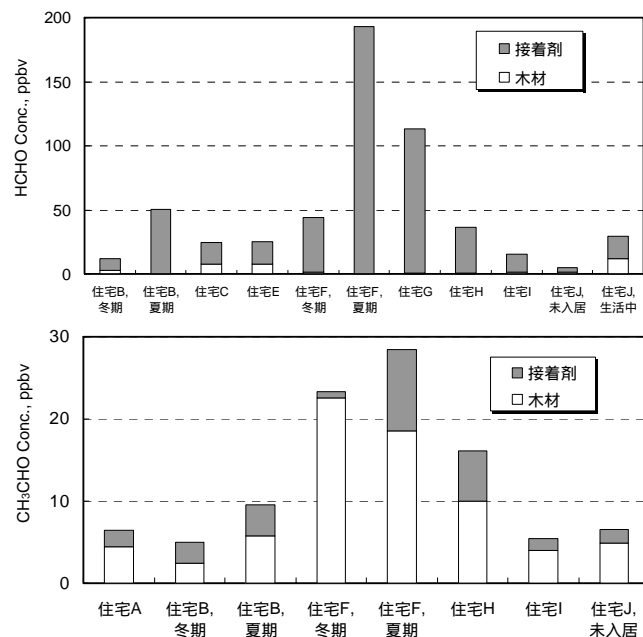


Fig. 4 室内空气中アルデヒドの木材・接着剤起源相当濃度 (上: HCHO, 下: CH<sub>3</sub>CHO)

#### 5 総括

室内空气中アルデヒドの起源は、昼夜の濃度測定から二次生成による寄与は一般住宅においては小さいことが示唆された。そのため一次放散について<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C測定から天然起源/人為起源の寄与を求めるために、HCHO, CH<sub>3</sub>CHOの同時単離手法を確立し、実際の室内空气中アルデヒドの測定を行った。その結果、HCHOでは木材起源が 15.1%, CH<sub>3</sub>CHOでは 68.6%に相当することが分かった。

#### 6 参考

- 1) 財団法人 住宅リフォーム・紛争処理支援センター, 2007, 平成 17 年度室内空気に関する実体調査報告書 概要版
- 2) M. H. Garrett et al., 1999, Allergy, 54, 330-337
- 3) K. B. Rumchev et al., 2002, European Respiratory Journal, 20, 403-408
- 4) IARC HP, 2006, <http://www.iarc.fr/>
- 5) H. Satsumabayashi and H. Kurita, 1995, Atmospheric Environment, 29, 2, 255-266