

平成 17 年度修士論文

室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を用いた
発生源解析に関する研究

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻

環境システムコース 環境健康システム学分野

学籍番号:46743 加藤 好美

指導教官:吉永淳 助教授

目次

第1章 序論	5
第2章 アセトアルデヒド	9
第1節 緒言	9
第2節 物理化学的性状	9
第3節 排出源及び環境動態	9
2.3.1 製造・輸入量	
2.3.2 用途	
2.3.3 排出源	
2.3.4 室内の主な排出源について	
2.3.5 環境動態	
第4節 環境中濃度	13
2.4.1 大気中濃度	
2.4.2 室内濃度 (住宅)	
2.4.3 室内濃度 (非住宅)	
第5節 健康影響	16
2.5.1 毒性	
2.5.2 疫学調査及び事例	
2.5.3 ヒトへの影響	
2.5.4 推定摂取量	
第3章 AMS での $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定原理	22
第1節 放射性炭素同位体(^{14}C)を用いた年代測定法	22
3.1.1 緒言	
3.1.2 基本原理	
3.1.3 同位体分別について	
3.1.4 AMS 年代測定結果の calibration	
3.1.5 pMC について	
3.1.6 CSRA について	
第2節 AMS を用いた測定	26
3.2.1 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定法について	
3.2.2 試料調整の流れ	

3.2.3 測定の精度と真度

第4章 室内空气中アセトアルデヒドの捕集 32

第1節 緒言	32
第2節 目的	32
第3節 捕集方法の決定	32
第4節 捕集剤の安全性	32
4.4.1 目的	
4.4.2 評価方法について	
4.4.3 方法	
4.4.4 結果及び考察	
第5節 捕集管の作成	34
4.5.1 アセトアルデヒド-DNPH 必要量	
4.5.2 捕集剤必要量	
4.4.3 捕集管の作成	
第6節 捕集条件の決定	35
第7節 2,4-DNPH の pMC と補正式の作成	35
4.7.1 目的	
4.7.2 方法	
4.7.3 結果及び考察	

第5章 分取条件の確立 40

第1節 緒言	40
第2節 目的	40
第3節 HPLC を用いての基礎検討	40
5.3.1 目的	
5.3.2 方法	
5.3.3 結果及び考察	
第4節 GC/MS を用いての基礎検討	45
5.4.1 目的	
5.4.2 方法	
5.4.3 結果及び考察	
第5節 分取 LC の条件確立	48
5.5.1 目的	
5.5.2 方法	
5.5.3 結果及び考察	

第6節 PCGCの条件確立	49
5.6.1 目的	
5.6.2 PCGCについて	
5.6.3 方法	
5.6.4 結果及び考察	
第7節 まとめ	52
第6章 新築室内空气中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定	54
第1節 緒言	54
第2節 目的	54
第3節 サンプリング	54
6.3.1 方法	
6.3.2 サンプリング場所及び期間	
6.3.3 結果及び考察	
第4節 分取による単離	57
6.4.1 方法	
6.4.2 結果及び考察	
第5節 AMS測定のための試料調製	64
6.5.1 方法	
6.5.2 結果及び考察	
第6節 回収率について	64
第7節 AMSによる $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定	65
第7章 総括及び展望	67
謝辞	69
Appendix	

第1章 序論

高度経済成長以降、建材や家庭用品等から室内空気中に放散される化学物質が増え、さらに石油ショック以降住宅の高気密化が進み換気量が減少したことにより、室内空気汚染、いわゆる IAQ (Indoor Air Quality) 問題が顕在化している。特に、居住者がこうした室内中の化学物質に曝露することによって体調不良を訴えるシックハウス症候群は社会的な問題となっている。

問題として挙げられる化学物質は数多くあるが、その中でもアセトアルデヒドは室内で特に高濃度に検出される傾向がある。アセトアルデヒドは変異原性があることから厚生労働省の室内空気汚染に係わるガイドラインでは、室内濃度指針値が $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm) と定められており、さらに発がん性が疑われているため、PRTR (Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度) の対象物質として選定されている。近年、室内環境問題により建材への化学物質使用は減少しているものの、未入居新築戸建て住宅におけるアセトアルデヒド室内濃度の平均値として $96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という報告値があり (松田ら、2003)、さらに全国の一般住宅の調査結果 (n=237) でも、平均値 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (神野ら、2005) と、依然高い傾向にあることが報告されている。

アセトアルデヒドの室内の主な発生源は内装・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などだと考えられている。比較的大きな寄与が予測されている木材自体からの放散量については、スギ材やヒノキ材からは $5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hour}$ であるが、カラマツでは $50\text{-}100 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hour}$ との報告があり (福田、2004)、樹種によって大きく異なることが知られている。また、近年クロロピリフォス等の防蟻剤に代わって使用されるようになった銅系水溶液の加圧注入木材からはアセトアルデヒドの放散量が極めて多いという報告もなされている (森林総研、2004)。この他、エタノールの酸化をはじめとする二次生成由来のものが大きく寄与している可能性がある。

以上より、室内のアセトアルデヒド発生源は種々ある可能性が指摘されているが、室内濃度を低減化していくためには、発生源を正確に把握することが重要である。今日まで、チャンバー法やデシケータ法、パッシング・フラックス・サンプラーなどを用いて個々の発生源からの放散フラックスを測定し、適当なモデルに当てはめることによる室内濃度の発生源・量推定が行われてきたが、二次生成によるアセトアルデヒドの発生量の把握までには至っていない。このような状況からアセトアルデヒドの発生源を根本的に天然由来・人為起源に切り分けることができれば、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。つまり二次生成したアセトアルデヒドについてもその発生源の情報が得られるような他の方法を現存の方法と併用することにより、より一層発生源を明瞭にすることができると考えられる。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。半減期 5730 年である ^{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)。この手法で、都心の粒径別大気粉塵の起源推定 (Shibata et al., 2004、Endo et al., 2004、村本、2005) や、大気粉塵中 PAHs の起源推定 (Currie et al., 1999)、都市地域の植物組織 (Alessio et al., 2002、Muraki et al., 2001)、都市部の大気 CO_2 の動態 (Takahashi et al., 2002)、大気中のメタンの起源推定 (Moriizumi et al., 1998) 等が報告されている。

室内空気中アセトアルデヒドの ^{14}C 測定を行うには、種々の化学物質が共存する室内空気の中からアセトアルデヒドのみを取り出す必要があり、そのためには化学的分離手法が必要となる。このような分離手法を併用した ^{14}C 測定を CSRA 法 (compound-specific radiocarbon analysis) という。この手法は堆積物中の脂肪酸の年代測定 (Uchida et al., 2000) や大気エアロゾル中の脂肪酸の年代測定 (Matsumoto et al., 2001)、先史時代の土器における脂質の年代測定 (Stott et al., 2003)、表層堆積物中 PAHs の起源推定 (Kanke et al., 2004) などに応用されている。

本研究では室内空気中アセトアルデヒドの発生源を推定する手段の一つとして、CSRA 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気中アセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定して、アセトアルデヒドの発生源について考察した。

参考文献

- H.A.Takahashi et al., (2002) Diurnal variation of CO₂ concentration, $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO₂ contributions. *Tellus Ser.B -Chem.Phys.Meteorol.*, 54(2):97
- 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* 223-224:545-554
- J.Moriizumi et al., (1998) Carbon isotopic analysis of atmospheric methane in urban and suburban areas: Fossil and non-fossil methane from local sources. *Atmospheric Environment*, 32(17):2947-2955
- K.Matsumoto et al., (2001) Compound specific radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of fatty acids in a continental aerosol sample. *Geophysical research letters*, 28:4587-4590
- K.Shibata et al., (2004) Temporal variation of radiocarbon concentration in airborne particulate matter in Tokyo. *Radiocarbon*, 46(1):485-490
- L.A.Currie. (2000) Evolution and multidisciplinary frontiers of ¹⁴C aerosol science. *Radiocarbon*, 42:115-126
- L.A.Currie et al., (1999) Isotopic and molecular fractionation in combustion; three routes to molecular marker validation, including direct molecular 'dating' (GC/AMS). *Atmospheric Environment*, 33(17):2789
- M.Alessio et al., (2002) Radiocarbon as a biomarker of urban pollution in leaves of evergreen species sampled in Rome and in rural areas (Lazio-Central Italy). *Atmospheric Environment*, 36(34):5405
- M.Uchida et al., (2000) Isolation of individual fatty acids in sediments using preparative capillary gas chromatography (PCGC) for radiocarbon analysis at NIES-TERRA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 172:583-588
- M.Endo et al., (2004) ¹⁴C measurement for size-fractionated airborne particulate matters. *Atmospheric Environment*, 38:6263-6267
- Stott, A.W. et al., (2003) Direct Dating of Archaeological Pottery by Compound-Specific ¹⁴C Analysis of Preserved Lipids. *Analytical Chemistry*, 75:5037

Y.Muraki et al., (2001) MEASUREMENT OF RADIOCARBON CONTENT IN LEAVES FROM SOME JAPANESE SITES. *Radiocarbon*, 43:695

神野透人ら (2005) DSD-拡散サンプラーによる室内環境化学物質の全国調査—カルボニル化合物—、第46回大気環境学会年会講演要旨集、p606

厚生労働省 (2002) シックハウス(室内空気質汚染)問題に関する検討会、中間報告書

常名美貴 (2005) 東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文

独立行政法人 森林総合研究所 (2004) シックハウスと木質建材 資料集

松田俊一ら (2003) 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 6(2)150-153

松本公平ら (2002) 分子レベル放射性炭素年代測定法と地球化学・環境試料への応用、地球化学 36:149-159

村本淳 (2005) 東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文

米田穰ら (2004) 加速器質量分析法による環境試料の分析、ぶんせき No.8

第2章 アセトアルデヒド

第1節 緒言

アセトアルデヒドは常温・常圧で無色透明な刺激臭を持つ液体で、極めて引火性が強く爆発しやすい物質である。水溶性は非常に高く、水と任意に混和する。アセトアルデヒドは揮発性が高いことから環境中に排出されたアセトアルデヒドの大部分は気体として大気中へ放出される。また、工業的な生産だけでなく、生化学的な過程や光化学的な過程において容易に生成することも知られている。臭気が強く、悪臭防止法にも指定されている。

本章では特に大気中・室内空気中でのアセトアルデヒドの動態・発生源・健康影響について詳しく述べる。

第2節 物理化学的性状

外観:無色気体、無色液体

融点:-123.5℃

沸点:21℃

引火点:175℃

爆発限界:4～60 vol % (空気中)

比重:0.788 (16℃/4℃)

蒸気密度:1.52 (空気=1)

蒸気圧:99 kPa (20℃)

第3節 排出源及び環境動態

2.3.1 製造・輸入量

2003年度の生産量は362,000トンであり(経済産業省)、輸出入はきわめて少量である。Table 2-3-1 にアセトアルデヒド年別生産量・輸出入量の推移を示す。

Table 2-3-1 アセトアルデヒド年別生産量・輸出入量の推移 (経済産業省、財務省)

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
生産量 (t)	395,000	419,000	436,000	414,000	415,000	401,000	372,000	383,000	362,000
輸出量 (t)	6	10	8	7	10	5	1	30	—
輸入量 (t)	3	3	0	4	0	1	0	0	—

2.3.2 用途

アセトアルデヒドの用途は、化学物質の製造原料、食品・飲料の添加剤（防腐・カビ剤、芳香剤）、プラスチック添加剤（芳香剤）、写真現像用、燃焼配合剤、溶剤、還元剤、医療用、鏡の銀メッキ、アニリン染料、合成ゴム、ポリビニルアセタール繊維、ゼラチン膜の補強、火薬、フェノール樹脂、尿素樹脂、加硫促進剤、接着剤などである。アセトアルデヒドから製造される化学物質は酢酸、過酢酸、無水酢酸、酢酸エチル、ラクチニトリル、ポリアセトアルデヒド、ペンタエリストール、エチルアルコール、アクロレイン、パラアルデヒド、アセトアルドール、メキシプチルアセテート、ソルビン酸、トリメチロールプロパン、クロラール、グリオキサールなどである（化学工業日報社 1997, EPA 1994, WHO 1995）。2001年には60%以上が酢酸エチルの製造に用いられ、3%がペンタエリストールに、残りが酢酸やブタノール、農薬の製造に用いられている。

2.3.3 排出源

2003年度のPRTR報告（Table 2-3-2）によると、環境中への排出は約6900 t/yearと見積もられている。原料としての使用からの発生と比較して副生成や原料中の不純物からの生成による寄与が大きいことが報告されている。アセトアルデヒドは事業者の排出削減が進められており、自主管理に参加している事業者から空气中へ排出された量は1999年度では1995年度に比べて68%削減されており、2003年度には1999年度に比べて51%削減されている。その他大気中濃度に寄与する排出源としては、高等植物の呼吸や材木からの放散が挙げられる。またプロペン等のヒドロカーボン(HC)の光化学反応による排出が報告されている。

これらの情報からAIST-ADMER（（独）産業技術総合研究所-暴露・リスク評価大気拡散モデル；化学物質リスク管理センターが開発した化学物質の大気環境濃度推定及び曝露評価を行うモデルと一連のシステム）により大気中濃度の予測を行った結果によると、予測値と実測値の間に有意な相関は見られず、特に関東圏外では実測値が予測値を大きく上回ると報告されている。実測値と予測値の差はPETなどアセトアルデヒドを副生成する材料を扱う工場や焼却時にアセトアルデヒドが生成されると考えられる清掃工場からの寄与、二次生成や森林等植物からの排出量が正確に把握されていないことから発生したと考えられており、これらの正確な把握が今後の課題とされている。

室内の放散源としては接着剤、塗料、合板中の接着剤、壁紙等樹脂等による内装・家具からの放散、タバコ、アルコール等のヒトからの排出、植物の呼吸、ガス・石油・電気を用いた燃焼機器、その他脂肪族炭化水素、テルペン類、芳香族炭化水素の室内中での反応による生成等が想定されている。これらの各発生源の室内アルデヒド濃度への寄与割合を推算した結果をFig.2-2-1に示す（篠原、私

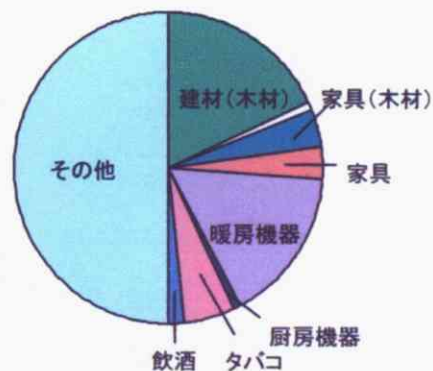


Fig.2-3-1 室内放散源の予測寄与割合

信)。室内にも実測値が予測値を上回る傾向がみられており、大気中濃度の予測と同様に、発生源からの正確な寄与率の把握が求められている。

Table 2-3-2 アセトアルデヒドの排出量(2003年度PRTRデータ)

排出源の内訳(%)	排出先の内訳(%)	届出排出量構成比(上位5業種、%)
事業所(届出)	3 大気	99 化学工業 90
事業所(届出外)	0 公共用水域	1 繊維工業 6
非対象業種	1 土壌	— プラスチック製品製造業 3
移動体	89 埋め立て	— 家具・装備品製造業 1
家庭	7 (届出以外の排出量も含む)	

2.3.4 室内の主な排出源について

<木材>

森林総合研究所の資料集(2004)では木材表面を鋸削してから4週間まで定期的にチャンバー法で放散量を測定した結果を報告している。針葉樹及び広葉樹からの放散量の平均値は鋸削直後に4.8 µg/m²/hourおよび13.2 µg/m²/hourだったのに対し、4週間後には1.5 µg/m²/hour及び7.7 µg/m²/hourに減衰していた。松田ら(2004)はスギ材、オクメ材、シナ材などの単板からの放散量を測定しており、その平均値は約3.3 mg/m²/hourであった。福田(2004)はスギ材やヒノキ材からの放散量は5 µg/m²/hourであるが、カラマツでは50-100 µg/m²/hourであったと報告している。日本建材産業協会(2004)の報告では、木質系素板からの放散量は10-20 µg/m²/hourであった。また、近年クロロピリフォス等の防蟻剤に代わって使用されるようになった銅系水溶液の加圧注入木材からはアセトアルデヒドの放散量が極めて多いという報告もある(森林総研、2004)。それらのことから、木材(建材)は室内放散源の予測寄与割合よりも寄与が大きい可能性がある。

<接着剤>

アセトアルデヒドは酢酸エチル、酢酸ビニル、EVAなどの接着剤原料中に原料残存物や副生成物として含有されている。それらの化学物質を原料として製造される接着剤には溶剤形接着剤としては酢酸ビニル樹脂系のものが、エマルジョン形接着剤としては酢酸ビニル樹脂系や酢酸ビニル共重合樹脂系やEVA樹脂系、ホットメルト形接着剤としてはEVA樹脂系のものなどが挙げられる。それらは家具や建材などの木工用接着剤やダンボール箱やタバコのフィルターなどの紙用接着剤に用いられることが多い。

酢酸ビニルポリマーに含有されているアセトアルデヒド濃度は平均10 wt ppm程度とされており、酢酸エチル製品中には平均2 wt ppm含有されている。各接着剤中のアセトアルデヒド推定含有量

は最も多かったホットメルト形接着剤のEVA樹脂系で4~25 µg/gと報告されている(篠原、私信)。

<塗料>

Reise et al., (1995) はラテックス塗料を詰めたカラムに2.35 L/minの清浄空気およびオゾンを通過させて、そのアセトアルデヒド放散量を測定し、ND~0.69 µg/h(平均0.16、中央値0.03)であったと報告している。

<燃焼機器>

石油燃焼機器(24種)の排気中アセトアルデヒド濃度が給気中アセトアルデヒド濃度より10 ppb以上高かった機器は点火時で16種、燃焼時で5種、消火時で17種であったという報告がある(石油産業活性化センター、2004)。

<喫煙>

7種類のタバコの主流煙及び副流煙中のアセトアルデヒド濃度は408±210 mg/本及び1710±105 mg/本との報告がある(厚生労働省、2000)。自宅での喫煙本数に関しては、中小企業への勤務者を対象とした調査で、喫煙者の自宅での喫煙本数は男性で6.9±5.0本、女性で7.0±5.3本と報告している(岐阜産業保険推進センター、2002)。

<飲酒>

Wong et al., (1992) は0.3 g/kg body weightのエタノールを5人の被験者にアルコール12.5%のワインとして摂取させ、23.5時間後まで定期的に呼気中のアセトアルデヒド濃度を測定した。30分後には0.22±0.10 µg/Lを示し、半減期は2.25時間であった。さらに5,6時間後には0.002 µg/L程度となり、アルコール摂取前の呼気中濃度と変わらなくなったと報告している。

<二次生成>

アセトアルデヒドの大気中濃度は夏には冬より高く、その原因は光化学反応による大気中での生成だとされている。光化学反応によるアセトアルデヒドの生成はプロペン等のハイドロカーボン(HC)とOHラジカルやオゾン等の反応によって起こる。

Satsumabayashi et al., (1995) は浦和、高崎、軽井沢における大気中アセトアルデヒドへの光化学生成量への寄与はそれぞれ70%、65%、81%だったと計算している。

室内でも同様の反応が起こっており、特に脂肪族炭化水素、テルペン類、芳香族炭化水素の室内中での反応がアセトアルデヒドの二次生成に大きく寄与していると考えられている。また木材における二次生成については集成材用接着剤のひとつである、レゾルシアノール系接着剤からのアセトアルデヒドの放散量を調べた結果、接着剤中に含まれるエタノールと木材の相互作用により、アセトアルデヒドが生成しているという報告がある(塔村ら、2005)。

2.3.5 環境動態

アセトアルデヒドが大気・水・土壌のいずれかに定常的に排出されて平衡状態になった際の環境中の分布をフガシティモデルにより予測した結果では、水、土壌に排出されたアセトアルデヒドはほとんど大気中に移行しなかった（化学物質評価研究機構、2003）。環境省の初期リスク評価書では EUSES モデルを用いて環境中の各媒体への分布予測をした結果、大気 40.8%、水質 58.4%、土壌 0.4%、底質 0.5%であったとしている。

分解性は好氣的では良分解であり、嫌氣的には報告がない。非生物的には OH、HO₂、NO₃、O₃ などの反応により分解する。また直接紫外線によっても分解される。OH ラジカルとの反応性は対流圏大気中では、速度定数 = 1.6×10^{-11} cm³/分子・sec (25°C)、OH ラジカル濃度 = $5.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 分子/cm³ としたときの半減期は 0.5～1 日と計算される。平均滞留時間は 0.365 日との報告がある。生物濃縮係数 (BCF) は n-オクタノール/水分配係数の値 (0.43) から、魚類における生物濃縮は想定されていない。水、アルコール、エーテルに任意の割合で溶解し、またたいていの有機液体とも自由に混和する。

第 4 節 環境中濃度

2.4.1 大気中濃度

大気汚染防止法に基づき、全国約 300 地点において 24 時間値の測定が行われている。調査実施者は地方公共団体及び環境省であり、場所により年間 1 回～12 回モニタリングされている。この環境省の有害大気汚染物質モニタリング調査結果を Table 2-4-3 に示す。なお発生源周辺とはあくまで工場等の近くであり、アセトアルデヒドの排出源付近というわけではない。

2.4.2 室内濃度 (住宅)

新築 1 年以内の住宅を対象とした室内空気に関する実態調査 (国土交通省, 2004) では室内空気濃度の指針値 (48 µg/m³) を超えた住宅の割合は 2002 年度夏期で 9.2%、同年度冬期で 16.3%あり、室内濃度の 24 時間平均値はそれぞれ 27 µg/m³、35 µg/m³であった。

雨宮ら (2000) は 1999 年夏に富士市において半数以上が築 10 年以上の住宅を対象 (n=21) として室内濃度を測定した。その平均値は 14.3 µg/m³ (最小値 4.21 µg/m³、最大値 35.1 µg/m³) であり、築年数の経過と共に室内濃度が減衰することが示唆されていたが、有意な相関は得られていない。

立野ら (2001) は 1999 年夏と 2000 年冬 (集合住宅のみ) に札幌市内の築後 3 ヶ月以内の戸建 (10 軒)、集合住宅 (3 軒) におけるアセトアルデヒドの室内濃度を測定した。夏戸建の最小値は 17.8 µg/m³、最大値は 491.3 µg/m³、集合住宅においては夏最小値 12.3 µg/m³、最大値 17.1

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬最小値 $12.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $57.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

内山ら (2001) は 2001 年冬に全国 185 戸の住宅の室内濃度を測定し、その平均値は $24.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $151.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と報告している。

Ikeda et al., (2002) は 2001 年夏に東京都内の新築ワンルームマンション一棟の全戸 (n=88) を対象として室内濃度を測定し、平均値 $87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $15.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $209 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であったと報告している。3~10 階の部屋における濃度 (平均: $103 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、明らかに 1~2 階の濃度 (平均: $39.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より高かった。

松田ら (2003) は 2001 年-2003 年に全国で 40 軒の未入居新築戸建て住宅を対象として室内濃度を測定し、平均値 $96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $228.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と報告している。部屋のタイプ (居間・和室・台所・寝室・洋室) に特徴的な濃度の違いは見られず、ホルムアルデヒド濃度と相関を示し、温度との間にも相関がみられたとしている。

Park and Ikeda (2004) は 2000 年秋-2001 年春に全国 1417 軒 (1670 部屋) の一戸建て住宅やマンション (内、新築 311 軒) を対象として室内濃度の測定を行っている。平均値は $124.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 検出下限以下、最大値 $1035.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と報告している。

さらに神野ら (2005) は全国の一般住宅の調査 (n=237) で、平均値 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と報告している。

Fig.2-4-1 に 2002 年の大気中濃度 (環境省) と同年度の新築 1 年以内の住宅の室内濃度 (国土交通省) をグラフに示す。大気中濃度と比較して室内濃度が極めて高いことがわかる。

2.4.3 室内濃度 (非住宅)

国土交通省 (2004) によって 2003 年夏 227 軒 (会議室 29 件、事務室 92 件、店舗 39 件、ホテル 67 件) の調査が行われている。すべての非住宅におけるアセトアルデヒドの平均濃度は $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、会議室で平均 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $<18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、事務室で平均 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $<18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $108 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、店舗で平均 $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $<18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、ホテルで平均 $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $<18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $198 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と報告されている。

Table 2-4-1 有害大気汚染物質モニタリング調査における大気中アセトアルデヒド濃度

測定年	分類	n 数	算術平均 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	幾何平均 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	中央値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	最小値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	最大値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	SD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	GSD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1999	一般環境	185	2.6	2.2	2.3	<0.26	32	1.5	1.8
	発生源周辺	53	2.9	2.6	2.5	<0.062	37	1.5	1.6
	沿道	69	2.8	2.5	2.7	<0.064	27	1.5	1.7
2000	一般環境	191	2.6	2.3	2.4	<0.12	40	1.4	1.7
	発生源周辺	53	2.6	2.5	2.6	<0.04	15	0.9	1.4
	沿道	75	3.0	2.7	2.6	<1.0	32	1.5	1.6
2001	一般環境	201	2.5	2.2	2.2	<0.001	17	1.3	1.8
	発生源周辺	50	2.7	2.5	2.7	<0.030	23	1.0	1.5
	沿道	82	3.0	2.7	2.8	<0.10	17	1.4	1.7
2002	一般環境	199	2.4	2.5	2.4	<0.025	19	1.1	1.5
	発生源周辺	56	2.4	2.2	2.3	<0.090	9.2	0.8	1.4
	沿道	87	2.9	2.6	2.7	<0.025	34	1.2	1.6

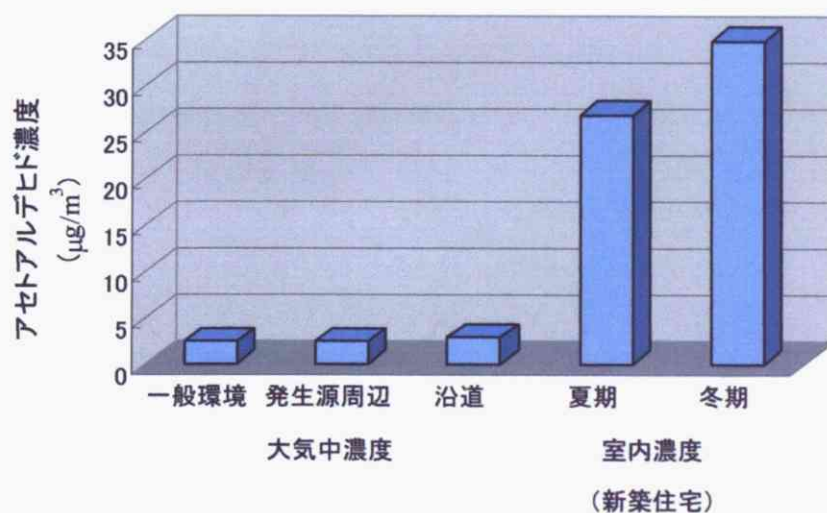


Fig.2-4-1 大気中濃度と室内濃度の比較

第5節 健康影響

2.5.1 毒性

厚生労働省の室内空気汚染に係わるガイドラインでは2002年1月にアセトアルデヒドの室内空気濃度指針値を0.03 ppm (48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と定めている。これはアセトアルデヒドをラットに吸入させたときの鼻腔嗅覚上皮の過形成を根拠にしている。WHOの空気質に関するガイドラインでは環境保健クライテリア (EHC) のデータに基づいて、ラットに対する経気曝露の刺激性に関わる発がん性の許容濃度を300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている。またPRTRの対象物質として選定されているが、これは発がん性、変異原性の点からである。発がん性は実験動物で認められるものの、ヒトでの発がん性に関しては十分な証拠がないため、国際がん研究機関 (IARC) の評価は2B (ヒトに対して発がん性があるかもしれない) に分類されている。日本人の飲酒と発がん性の関係を検討した疫学調査では、飲酒に伴う血中アセトアルデヒドが高濃度になると食道がん発生に重要な役割を果たすことが強く示唆されており (Yokoyama et al., 1996)、上部消化管以外の部位の発がんに対しても役割がある (Yokoyama et al., 1998) と報告されている。変異原性はヒトリンパ球を使った変異原性試験により染色体異常が報告されている。この他にも多くの毒性試験が行われており、*in vitro*系では染色体異常の他に小核誘発が認められており (Migliore et al., 1996)、*in vivo*系でも小核誘発 (Lahdetie et al., 1988)、染色体異常 (Barilyak et al., 1983)、DNA 傷害 (Lam et al., 1986) が認められている。

2.5.2 疫学調査及び事例

ここでは主に経気曝露に関する疫学調査を示す。

アセトアルデヒド蒸気は咳や鼻、喉、目に灼熱痛を引き起こすと報告されている。液体のアセトアルデヒドの曝露は灼熱痛、流涙、かすみ目を引き起こす。皮膚への長時間の曝露により紅斑ややけどが引き起こされ、繰り返しの曝露により一次刺激又は感作性による皮膚炎が引き起こされる可能性がある (Proctor and Hughes, 1978)。

ヒトボランティア12名にアセトアルデヒドを50 ppm (90 mg/m^3)、15分間蒸気曝露した実験で目に対する軽度の刺激がみられた (Silverman et al., 1946)。

アセトアルデヒド200 ppm (360 mg/m^3) を15分間曝露されたヒトにおいて、一過性の結膜炎がみられた (Proctor and Hughes, 1978)。

アセトアルデヒド134 ppm (241 mg/m^3) を30分間曝露された男性14名 (18~45歳) 全員に軽度の呼吸器への刺激がみられた (Sim and Pattle, 1957)。

アセトアルデヒド蒸気の知覚の閾値は0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満であると報告されている (Ruth, 1986)。

アセトアルデヒドの偶発的な曝露により、頭痛、昏睡、目、皮膚、呼吸器、喉の刺激、気管支炎、肺水腫、運動麻痺、死亡がみられている (U.S.NRC, 1981)。

2.5.3 ヒトへの影響

NEDO によるヒト健康に対するリスク評価は経気摂取及び経口摂取に分けて評価されている。経気摂取量は立野ら (1999) の調査における中古住宅の室内濃度の最大値 ($63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を用い、一日 20 m^3 摂取するとして算出している。無毒性量 (NOAEL) としては、Wistar ラットを用いた 4 週間の吸入曝露試験で嗅上皮の変性が見られなかった $270 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Appelman et al., 1986) を一日呼吸量 ($0.26 \text{ mg}/\text{日}$) と曝露時間 (6 時間/日、5 日/週) と平均体重 (0.35 kg) により換算して用いている。MOE は NOAEL/推定経気摂取量で求められ、1421 と算出された。不確実係数積 1000 (実験動物から人への外挿 10、個人差 10、試験期間の修正係数 10 の積) よりも大きく、アセトアルデヒドの経気摂取はヒト健康に対して悪影響を及ぼさないと判断されている。

経口摂取量は飲料水及び食事 ($9.74 \mu\text{g}/\text{g}$) をそれぞれ $2 \text{ L}/\text{day}$ 及び $2000 \text{ g}/\text{day}$ 摂取するとして計算された。飲料水としては水道水を仮定して、水質汚濁防止法の類域指定の AA~C 水域におけるモニタリングデータ (環境省、2002) の 95 パーセンタイルである $0.46 \mu\text{g}/\text{L}$ を採用した。食事は食事時のアセトアルデヒド濃度結果 (日本食品分析センター、2000) の 95 パーセンタイルである $9.74 \mu\text{g}/\text{g}$ を採用している。無毒性量 (NOAEL) としては、Wistar ラットを用いた 4 週間の飲水投与試験で前胃の限局性各角化亢進が見られなかった $125 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Til et al., 1986) を採用している。一日 20 m^3 摂取するとして、ラットの 4 週間の飲水投与試験の NOAEL ($125 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$) を用いて経気摂取と同様、MOE を求めたところ 321 と算出された。これは不確実係数積 1000 (経気摂取と同様) よりも小さく、アセトアルデヒドの経口摂取はヒト健康に対して悪影響を及ぼしている可能性が示唆された。

環境省の初期リスク評価書では、アセトアルデヒドの環境中濃度は一般環境大気で幾何平均値、 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、環境省平成 11 年大気モニタリング結果)、室内空気で幾何平均値 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (最小値 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最大値 $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、立野ら、1999) との報告を用いて、経気摂取量は終日どちらかに曝露された (呼吸量 15 m^3) として計算している。経口曝露量に関しては食事時のアセトアルデヒド濃度結果 (日本食品分析センター、2000) の幾何平均値及び最大値の $0.59 \mu\text{g}/\text{g}$ および $18 \mu\text{g}/\text{g}$ と環境省の地下水調査結果の幾何平均値及び最大値の $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 未満及び $30 \mu\text{g}/\text{L}$ を用いて食事量 2000 g 及び飲水量 2 L と仮定して算出している。

吸入曝露の無毒性量としては、ラットの中・長期毒性試験において肺洗浄液中の貪食細胞数の減少や嗅覚上皮の変性が見られなかった $275 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Appelman et al., 1986) を採用した。経口摂取に関しては、信頼性がある無毒性量等に関するデータが得られなかったことからリスクに関しては検討していない。アセトアルデヒドの健康リスクは室内空気 (最大値 $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$) から MOE を求めた場合、3.5 となり、10 未満であることから詳細な評価を行うべき対象になっている。一般環境大気から MOE を求めた場合は 89 で 100 未満であることから、情報収集に努める必要があるという結論が導かれている。

2.5.4 推定摂取量（新エネルギー・産業技術開発機構;NEDO、2005）

アセトアルデヒドの環境経由のヒトへの曝露経路としては主として呼吸による吸入曝露と飲料水及び食物の摂取による経口曝露が考えられる。

消費者製品からの曝露の一部は建材や家具に使用されている接着剤等からの放散が考えられ、これらからの曝露は室内空気からの曝露に包括されると判断する。

飲酒と喫煙によるアセトアルデヒドへの曝露は個人の嗜好に大きく左右されるなど多くの不確定要因を含むことから、別途評価するのが適切と考え、考慮せずに推定摂取量を求めている。

成人の空気吸入量を空気 $20 \text{ m}^3/\text{人}/\text{day}$ 、飲料水摂取量を $2\text{L}/\text{人}/\text{day}$ 、食物摂取量 2000 g とした。大気中濃度としては札幌市調査の中古住宅の室内濃度の 95 パーセントイルの $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を採用、飲料水の濃度としては地下水中の濃度と同等と考える。地下水中の濃度として、環境庁の 2000 年度調査の測定値の 95 パーセントイルである $0.20 \mu\text{g}/\text{L}$ を採用する。食事からの摂取量として食事中濃度の調査における 95 パーセントイルに相当する $9.7 \mu\text{g}/\text{g}$ を採用する。

これらの仮定をもとにヒトの摂取量を推定した結果を Table 2-5-1 に示す。また成人の体重を平均 50 kg として体重 1 kg あたりの摂取量を求めると、吸入摂取量 $22 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、経口摂取量 $380 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、合計摂取量 $400 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となる。

Table 2-5-1 ヒトの 1 日の摂取量

	摂取量 ($\mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$)
大気(室内空気)	1,100
飲料水	0.40
食事	19,000

参考文献

Barilyak,IR. et al., (1983) Embryotoxic and mutagenic activity of ethanol and acetaldehyde in intra-amniotic exposure. *Tsitol.Genet.*, 17:57-60

IARC (2002) IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans
<http://www.iarc.fr>

Ikeda K. et al., (2002) On the Formaldehyde and VOCs Concentration Difference Among Houses in Apartment House Just After the Construction. *Indoor Air2002* 1:249-254

Lahdetie,J.(1988) Effects of vinyl acetate and acetaldehyde on sperm morphology and meiotic micronuclei in mice. *Mutat.Res.*, 202:171-178

Lam,C.W. et al., (1986) Decreased extractability of DNA from pro-teins in the rat nasal mucosa after acetaldehyde exposure. *Fundam. appl.Toxicol.*6:541-550

Migliore,L. et al., (1996) Detection of the centromere in micronuclei by fluorescence in situ hybridization: its application to the human lymphocyte micronucleus assay after treatment with four suspected aneugens. *Mutagen*,11:285-290

Reiss R et al., (1995) Measurement of Organic-Acids,Aldehyde, and Ketones in Residential Environments and their Relation to Ozone. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(10):811-822

Satsumabayashi H. et al., (1995) Photochemical Formations of Lower Aldehydes and Lower Fatty-Acids under Long-Range Transport in Central Japan. *Atomospheric Environment*, 29(2):255-266

U.S.Environmental Protection Agency (1994) Chemical summary for Acetaldehyde. EPA 749-F-94-003a

U.S.NRC (1981) Formaldehyde and other aldehyde. *National Academy Press*,EPA 600/6-82-002

World Health Organization (1995) Acetaldehyde. *Environmental Health Criteria*, 167

Wong M.K.C. et al., (1992) Breath Acetaldehyde Following Ethanol-Consumption. *Alcohol*, 9(3):189-192

Yokoyama,A. et al., (1996) Esophageal cancer and aldehyde dehydrogenase2 genotypes in Japanese males. *Cancer Epidemiology,Biomarkers&Prevention*,5:99-102

Yokoyama,A. et al., (1998) Alcoholrelated cancers and aldehyde dehydrogenase2 in Japanese alcoholics. *Carcinogenesis*,19:1383-1387

雨宮敬史ら (2000) 富士市、夏季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、3(1):35-43

内山茂久ら (2002) 居住環境におけるカルボニル類の実態と特性 2001 年度厚生科学研究費補助金健康安全確保総合研究分野生活安全総合研究事業 化学物質過敏症等室内空气中化学物質に係わる疾病と総化学物質の存在量の検討と要因解明に関する研究 (H11-生活-4):661-668

化学工業日報社 (1997) 19137 の化学商品

環境省環境管理局、「平成 14 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果」

http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h14/index.html

環境省環境保健部環境リスク評価室 (2002) 化学物質の環境リスク評価 第 1 巻

環境省報道発表資料 (2001) 「有害大気汚染物質に関する自主管理計画の評価について」

<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=3052>

神野透人ら (2005) DSD-拡散サンプラーによる室内環境化学物質の全国調査—カルボニル化合物—、第 46 回大気環境学会年会講演要旨集、606

経済産業省、化学工業統計

経済産業省 (2005) 有害大気汚染物質第 2 期自主管理計画における排出量推移

厚生労働省 (2002) シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書—第 8 回～第 9 回のまとめについて

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>

厚生労働省 (2000) 平成 11-12 年度 たばこ煙の成分分析について

国土交通省、平成 16 年度室内空気中の化学物質濃度の実態調査の結果について

http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha05/07/070510_.html

国土交通省 (2004) 室内空気に関する実態調査 (住宅編)、平成 15 年度報告書

国土交通省 (2004) 室内空気に関する実態調査 (非住宅編)、平成 15 年度報告書

(財)化学物質評価研究機構、「既存化学物質安全性(ハザード)評価シート」

http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/S96_09.pdf

財務省、貿易統計

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2005) 化学物質の初期リスク評価書 No.61 アセトアルデヒド

立野英嗣ら (1999) 室内空気中アルデヒド類・ケトン類濃度 (第 1 報)、札幌市衛研年報、26:54-58

立野英嗣ら (2001) 新築住宅における室内空気中の化学物質濃度、札幌市衛研年報、28:64-72

塔村真一郎ら (2005) Acetaldehyde emission from glued-laminated timber using phenol-resorcinol-formaldehyde resin adhesives with addition of ethanol. *Journal of Wood Science* (日本木材学会英文誌), 51 (4)

(独)森林総合研究所 (2004) シックハウスと木質建材—資料集—

松田俊一ら (2003) 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*, 6(2):150-153

第3章 AMSでの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定原理

第1節 放射性炭素同位体(^{14}C)を用いた年代測定法

3.1.1 緒言

Libby が放射性炭素同位体 (^{14}C) を発見し ^{14}C を用いた年代測定法を確立して以来 (Anderson and Libby, 1947)、この方法は過去 5 万年前後までの地球科学的、考古学試料に対して広く使用されてきた。1970 年代になって加速器質量分析法 (accelerator mass spectrometry; AMS) の開発 (Müller, 1977) とそれに伴う試料の微量化によって ^{14}C 年代測定法の応用範囲はさらに広がった。本節では ^{14}C を用いた年代測定法についての原理、応用例などを述べる。

3.1.2 基本原理

天然の炭素には ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C の 3 種の同位体が存在する。これら同位体の大部分を ^{12}C が占めている。 ^{12}C と ^{13}C は安定同位体で、 ^{14}C は放射性同位体である。 ^{14}C は宇宙線 (中性子) と窒素原子との原子核反応を起こすことによって生成される。この ^{14}C は放射性核種であるため、半減期 5730 年で β 線を放出して ^{14}N にもどる。この ^{14}C の生成と壊変がつり合って、大気中の ^{14}C 濃度はほぼ一定になっている。生成された ^{14}C 原子は、水酸基ラジカルによって速やかに酸化され ^{14}CO となり、更に $^{14}\text{CO}_2$ になる。この放射性炭素を持つ二酸化炭素は大気の混合によって対流圏にまで降下し、地層表層での炭素循環の系に組み込まれる。そして、宇宙線の強度、地球磁場の変動、太陽活動の変動、核実験の影響がない限り大気中の CO_2 の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比は一定に保たれ、その同位体の割合は、 $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}:^{14}\text{C} = 0.99:0.011:1.2 \times 10^{-12}$ である。一定の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をもった大気中の二酸化炭素は地表・水圏の炭素物質に取り込まれる。地表では植物による光合成に使われ、最終的に生命体の一部となる。

これら生命体の死後は、その死骸は 1 つの閉鎖系になり、 ^{14}C は供給されなくなり、また ^{14}C は β 崩壊するため、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は時間の経過とともに半減期 (5730 年) にしたがって小さくなっていく。これらの情報をもとに、年代を知ろうとする試料の ^{14}C 濃度と大気中の CO_2 の ^{14}C 濃度とを比較することによって、死後の経過時間すなわち年代が計算される。これが、放射性炭素 ^{14}C 測定による年代測定の基本原理である。放射性同位体が放射線を放出して次第に安定な原子に放射壊変する時間は、存在する放射性核種の数に比例し、温度や圧力などの外界の条件には依存しない。この関係は

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N} \quad (1)$$

N_0 : 閉鎖系成立時 ($t = 0$) の放射性同位体の原子数

N : 経過時間 t を経た時の放射性同位体の原子数

λ : 放射性同位体の壊変定数

t : 時間

という式で表現できる。この式より、最初に N_0 個あった放射性核種は下図のように減衰していくことがわかる。即ち、 N 個の放射性核種は一定の時間が経過すると、半分になり、更に同じ長さの t 時間が経過すると半分の半分（4分の1）に減少する。この半分になる時間を半減期という。

半減期 ($t^{1/2}$) と壊変定数 (λ) の間には $t^{1/2} = 0.693/\lambda$ の関係がある。半減期の長い核種は地球の歴史のような何十億年という年代を測定することに利用される。一方、人類の遺跡など数万年間までの年代測定には半減期が比較的短い炭素などが利用されている。ここで (1) の式を炭素について書き直すと、

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_0}{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})} = \frac{t_{1/2}}{0.693} \ln \frac{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_0}{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})} \quad (2)$$

$t^{1/2}$: ${}^{14}\text{C}$ の半減期 (現在 5730 年が正しいとされているが、国際的な申し合わせより、5568 年を用いることになっている)。

$({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_0$: 閉鎖系成立時の試料または大気 CO_2 の同位体比。1950 年 AD の樹木年輪を便宜上標準として用いる。

$({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})$: 試料の同位体比

と表すことができる。放射性同位体は、半減期の 10 倍の時間が経過すると約 1000 分の 1 に、20 倍の時間が経過すると約 100 万分の 1 に減少するが、半減期が 5730 年の ${}^{14}\text{C}$ が現在でも検出できるのは、この同位体が壊変して減少する一方で、常に大気中で作られ続けているからである。

3.1.3 同位体分別 (isotopic fractionation) について

${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{13}\text{C}$ および ${}^{14}\text{C}$ は全て同位体であり、化学的に分けることはできないが、植物においては軽い ${}^{12}\text{C}$ がより取り込まれることがあると報告されている。例えば、樹木の場合は、大気 CO_2 の軽い同位体 (${}^{12}\text{C}$) を取り込みやすく、 CaCO_3 は逆に重い同位体 (${}^{14}\text{C}$) を取り込みやすい傾向があるゆえに、成長中の植物や動物は大気中の ${}^{14}\text{C}$ 濃度よりも低くなる可能性がある。もし、その差が有意ならば年代測定法に狂いを生じさせる。そのため、これを補正してより正しい年代を算出するのが同位体分別効果補正の目的である。炭素には三種類の同位体があり、 ${}^{12}\text{C}$ 、 ${}^{13}\text{C}$ は安定同位体であることからその比をもちいて ${}^{14}\text{C}$ 濃度を補正する方法が取られている。 ${}^{13}\text{C}$ は豊富に含まれていることから、低分解能の装置で補正することができる。補正值は

$$\text{修正値} - \text{測定値} \approx 16(\delta^{13}\text{C} + 25) \text{ years}$$

である。同位体分別の有無を確認するためには、 ${}^{14}\text{C}$ ではなく、 ${}^{13}\text{C}$ を調べる方が容易であると考えられている。なお本研究では、アセトアルデヒドをヒドラゾン化して ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比を測定している

が、ヒドラゾン化する際に同位体分別が起こっていないことは ^{13}C を調べることにより確認されている (Sheng Wen et al., 2005)。

補正には、安定同位体 ^{13}C を用いて試料形成時の同位体効果の程度を知る方法を用い ^{13}C 濃度は世界共通の標準物質 (PDB 標準) の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比からの試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の千分偏差 (‰) で表現する。測定には、同位対比測定用三重式検出質量分析計が用いられる。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Sample}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} \times 1000 \quad (3)$$

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$: 標準物質で、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0112372$

安定同位体 ^{13}C の濃度は試料形成時から不変である事から、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いるのであるが、実際にはこの同位体効果を知りたいのである。それには、年代測定の標準として 1950 年 AD の樹木年輪を用い、その安定同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ の平均的な値である -25‰ を使用することに決まっている。同位体効果を補正した ^{14}C 年代 (tCORR) は次式で求められる。 $\delta^{13}\text{C}$ 値と年代補正值は Table 3-1-1 に示す。

$$t\text{CORR} = t + \frac{t_{1/2}}{0.693} \ln \left[1 + \left\{ \delta^{13}\text{C} - (-25.0) \right\} \times \frac{2}{1000} \right] \quad (4)$$

Table 3-1-1 $\delta^{13}\text{C}$ 値と年代補正值

$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	補正值 (年)
+5	+468
0	+392
-5	+315
-10	+237
-15	+159
-20	+80
-25	0
-30	-81

3.1.4 AMS 年代測定結果の calibration

同位体分留の効果については 3.1.3 で述べた。しかしそれでもなお、避けることのできない地球や付着物からの影響は production effect と呼ばれている。この影響は有意ではあるが、あまり大きくなく、900 年程度のズレであることが知られている (ちなみに北半球と南半球では 30 年ずれる)。この効果は“放射性炭素測定結果による年代”と“本当の年代”の目盛り合わせに用いる。つまり、年代が既知のサンプル (年輪など) から年代のズレを調べておく必要があるのである。例えば、R. Burleigh (1979) らはイギリスの博物館にあるサンプルの放射性炭素同位体と $\delta^{13}\text{C}$ について調査している。そういった研究の結果から、

必ずしも本当の年代が進んでも、放射性炭素測定結果による年代が進むとは限らないことがわかってきている。そこで実際の年代を x 軸、放射性炭素の年代を y 軸にとって補正カーブが作成される。正確な年代測定のために、“インターセプト法”と“確率法”が用いられている。

<インターセプト法 (The intercept method)>

この方法は Pearson と Stuiver によって考案された。各変数の標準偏差である σ の求積法によって求める。

$$\sigma = \left\{ (\text{sample } \sigma)^2 + (\text{curve } \sigma)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

放射性炭素同位体で測定された年代から $\pm \sigma$ で切り取られた (インターセプトされた) 区間が計算できるという方法である。

<確率法 (The probability methods)>

インターセプト法では年代が幅を持ってしまい、利用価値が減ってしまう。そこで、確率法が考えられた。この方法は測定値がガウス分布であると仮定する。測定値の確率分布 (連続変数) がキャリブレーションカーブと交わるところで重みづけをして、実年代に投影することで年代を補正する方法である。

近年、年輪年代法との比較から、およそ 26000 年まで ^{14}C 年代を実年代に較正することができる。さらに年代較正のデータベースは、木材以外の試料 (年縞を刻む湖沼堆積物や鍾乳洞の石筍、海洋堆積物など) を用いておよそ 5 万年前まで拡大されようとしている。

3.1.5 pMC について

本研究の目的は $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定することによって化石燃料炭素とバイオマス炭素の混合割合を明らかにすることである (Currie 2000)。試料中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定結果は pMC (Percent Modern Carbon) という単位で表される (Stuiver and Polach 1977)。現在の大气中 ^{14}C 濃度は 110 pMC 程度であり、これは核実験の影響を受けているからである (Currie et al., 1989)。周囲の二酸化炭素濃度を用いてこの補正を行うが、本論文ではこの pMC の上昇は考慮せず、pMC = 植物起源の寄与として考えることとする。AMS で測定する際に用いる標準物質には NIST の SRM4900C (HoxII、シュウ酸) を用いた。この物質の認証値は 133.07 pMC であり、以下の式により pMC は計算される。なお、本論文の pMC は先に書した $\delta^{13}\text{C}$ による年代補正を行った後に求めている。

$$pMC = \frac{\left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \right)_{\text{sample}}}{0.7459 \times \left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \right)_{\text{HoxII}}} \times 100 \quad (5)$$

例えば試料を測定して 30 pMC の値が得られた場合、化石燃料起源が 70%を占め、30%がバイオマス起源の炭素であるということを示す (Fig.3-1-1)。

3.1.6 CSRA について

Eglinton et al., (1996) は分取キャピラリーガスクロマトグラフィー (PCGC) と AMS を併用することによって有機物の放射性炭素濃度を分子レベルで行うことを可能にした。この方法を CSRA (compound-specific radiocarbon analysis) 法といい、PCGC による目的有機分子の単離と濃縮、その燃焼による CO_2 変換とグラファイトターゲットの作成、加速器質量分析計による ^{14}C の測定からなっている。

CSRA 法の地球化学試料への応用例は大別すると 2 つに分けられる。第 1 に有機物の起源推定である。分子レベル $\delta^{13}\text{C}$ 分析と組み合わせることで詳細な起源推定を行うことが可能となる。この例として大気粉塵中 PAHs の ^{14}C 測定 (Currie et al., 1999, Reddy et al., 2003) や表層堆積物中 PAHs の ^{14}C 測定 (Reddy et al., 2002, Kanke et al., 2004) が挙げられる。2つ目はソースエンドメンバーの対象地球化学試料への寄与を定量的に見積もることである (Pearson and Eglinton 2000)。日本では表層堆積物中の脂肪酸の ^{14}C 濃度測定 (Uchida et al., 2000)、大気エアロゾル中の脂肪酸の ^{14}C 濃度測定 (Matsumoto et al., 2001) が報告されている。

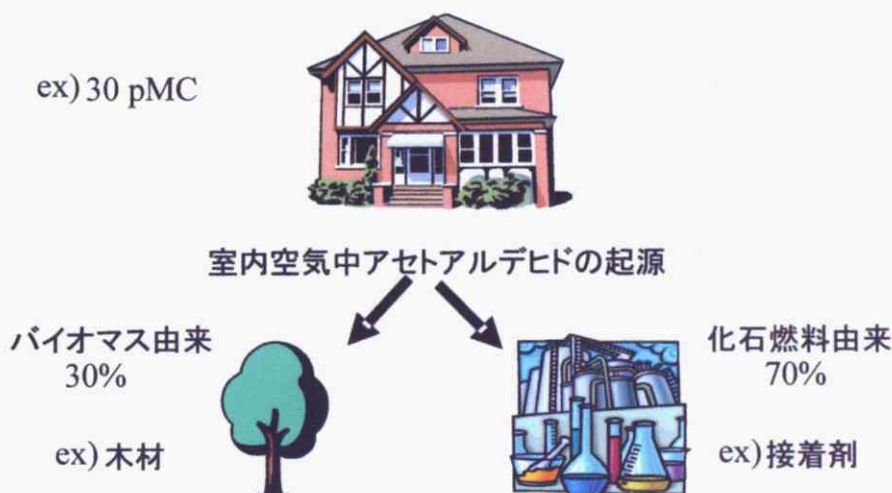


Fig.3-1-1 pMC 測定による発生源解析例

第 2 節 AMS を用いた測定

3.2.1 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定法について

長期半減期の放射性同位体は物質や元素の循環を明らかにし、有害元素・物質の起源を探るためのトレーサー実験に用いられてきた。これまでの ^{14}C 測定には、放出される β 線を直接カウントする方法 (液体シンチレーションカウンタ法等) が用いられてきたが、試料が多量 (g オーダー) に必

要であり、長時間の測定（3000~5000分）が必要であった。しかし、各炭素原子の数を直接数える加速器質量分析法の開発により、少量の試料（mg~ μ g オーダー）かつ短時間での測定が可能になったため、地球規模の炭素の循環や、炭素の起源解析への応用など、研究の領域が大きく広がった。

AMS とは質量分析の原理とタンデム加速器の特徴を組み合わせ、試料に含まれる極微量の同位体を正確に数えて同位対比を測定する非常に大規模な装置である。本研究では茨城県つくば市にある国立環境研究所タンデム加速器分析施設（NIES-TERRA）で測定を行った。AMS では通常、極微量の放射性元素の存在量を、安定同位体元素に対する同位体比として間接的に測定する。また AMS では、交互入射法と同時入射法の両方を可能にするための 2 本のイオン入射系を設けてある。交互入射系には 40 個の固体試料を装填できるイオン源が搭載されており、迅速な測定を可能にしている。また同時入射系には炭酸ガスイオン源が搭載されており、化学処理の過程を少なくして効率よい測定が可能となっている。

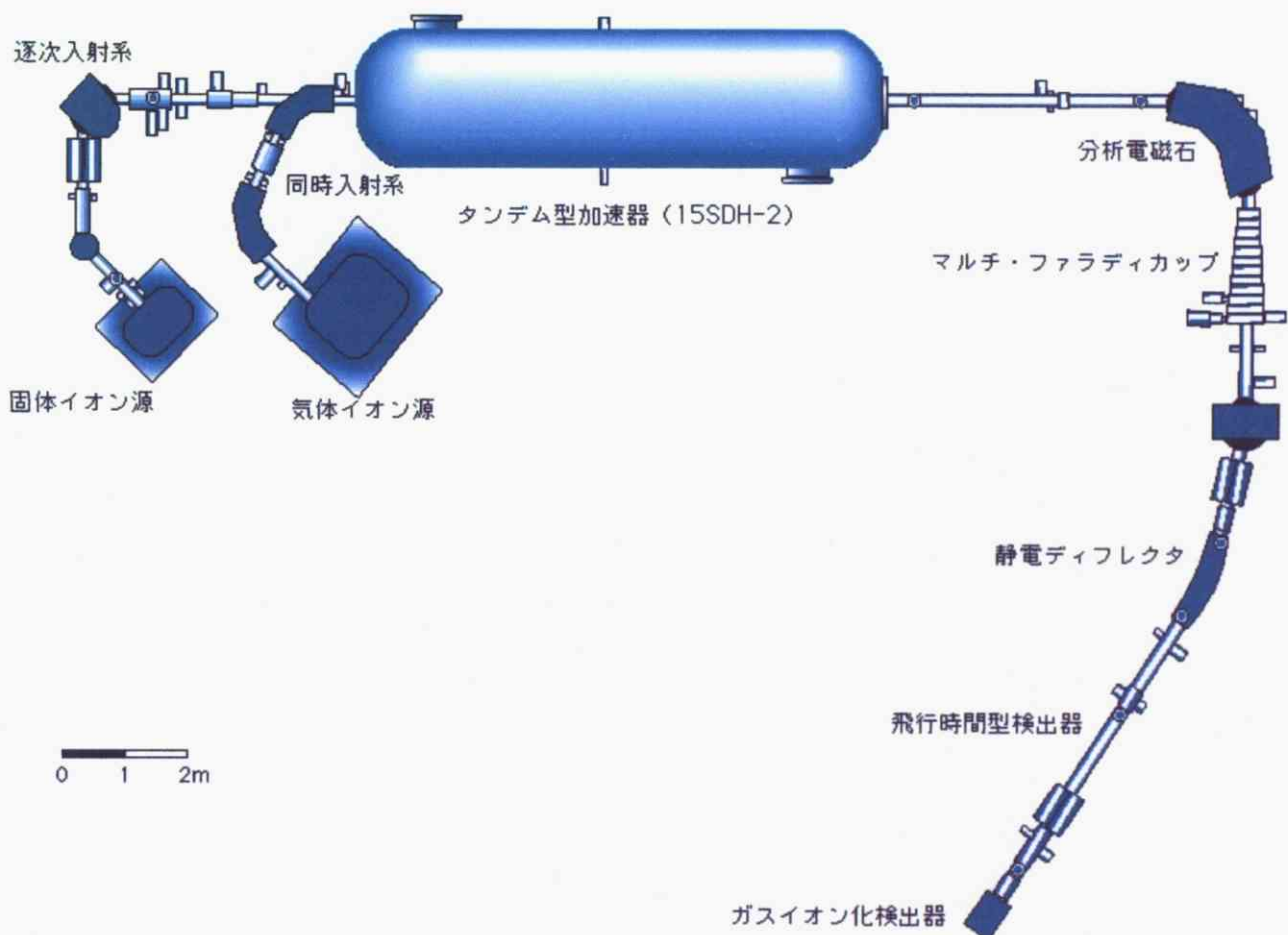


Fig.3-2-1 Configuration of the AMS facility at NIES

NIES-TERRA の AMS (米国 NEC 社製; 15 SDH-2) を Fig.3-2-1 に示す。イオン源から、注目している試料中の元素を負イオンに変える。入射システムは、その負イオンのうち特定の同位体から構成されるものだけを選別して、加速器に入射する。次に、加速器に入った負イオンは、ターミナルにむかってまず一回加速される。そして、ターミナル内の希薄空気（アルゴンなど）あるいは炭素薄膜を通過す

ることによって、電子がはぎ取られて正イオンに変わり、さらに二回目の加速を受ける。加速器によって高いエネルギーを得た各種同位体の正イオンのうち、必要とする同位体イオンのみを選別するために、高エネルギー分解部で運動量分析を行う。高エネルギー分解部で選別されたごく微量の同位体イオンを微量同位体ビームラインでその数を数える。

3.2.2 試料調製の流れ

加速器質量分析法（AMS）は非常に高感度な分析方法であり、ごく微量の試料を測定対象とするため、試料を化学処理する過程で入り込む汚染を極力少なくする必要がある。そのために Class1000 の広いクリーンルームで作業を行っている。中は総ステンレス張りの部屋で Class1000 のクリーンドラフト 6 台が設置されている。

NIES-TERRA のクリーンルーム内には WOCE オペレーションマニュアル (McNichol 1991) に従って熊本ら (1996) によって設計・作製された真空ラインが設置してある。真空ラインは、外部からのコンタミネーションを最小限に抑える必要があるためグリースレスコック、ターボ分子ポンプを使用し、高度な真空を保つように設計されている。熊本ら (1997) によると、NIES-TERRA での二酸化炭素のグラファイトへの還元効率は約 85%、その際の同位体分別効果は $\delta^{13}\text{C}$ で約 0.6‰であり、この程度の分別効果は、 ^{14}C 測定では無視できると報告されている。

^{14}C を測定する場合、1) 試料の封入及び測定試料の二酸化炭素ガス化、2) 二酸化炭素の精製 (図参照)、3) 二酸化炭素ガスのグラファイト化、4) グラファイトのカソードへのプレスという一連の作業を行う必要がある (Fig.3-2-2)。石英燃焼管は直径 9 mm、長さ 30 cm のものを用いる。まず、燃焼管の中には、炭素 1mg の試料及び酸素を供給するための CuO 1.0 g、NOx を N_2 に還元するための Cu 0.5 g、ハロゲンを除去するための Ag 1 片を入れておく。その後、真空ライン (Fig.3-2-3) にウルトラツールを用いて取り付け、徐々に大気を抜いていき、サンプル中の水分などを極力減らすために一晩真空引きを行う。真

空引きした石英管は、ガスバーナーで真空を保ったまま焼ききり、電気炉で $850^\circ\text{C} \cdot 2$ 時間燃焼させ、サンプルの炭素から CO_2 を発生させる。燃焼させたサンプル入り石英管にチューブクラッカーをウルトラツールで取り付け、真空ラインに接続する。真空ラインにはグラファイト反応管を取り付け、10 分以上真空引きした後、液体窒素の入ったデュワー瓶をトラップに取り付けチューブクラッカーで石英管を割る。このとき、チューブクラッカーには前もって傷をつけて割れやすくしておくことが望ましい。真空ラインに放出された、 CO_2 ガスを真空ラインに導入し、沸点が -210°C 以上の物質が液体窒素でトラップされる。トラップされなかった CO や N_2 などの気体は、ピラニーゲージが一定値に落ち着いたことを確認してから排気する (20

^{14}C 測定の手順



Fig.3-2-2 ^{14}C 測定手順

分程度かかる)。このときの圧力を残圧と呼ぶ。次に液体窒素を温度が -78°C 前後のドライアイス-エタノールに交換することにより、 $-78^{\circ}\text{C}\sim-210^{\circ}\text{C}$ の間に沸点をもつ CO_2 を気体にする。この時、水といった -78°C よりも高温の沸点を持つものは固体又は液体のままである。ここで隣のトラップに液体窒素を入れたデュワー瓶を再度置き、気化した気体をトラップする。このトラップを隔離してからドライアイス-エタノールに交換し再度気化してから、被圧管に液体窒素でトラップする。そしてドライヤーで被圧管を温め、約 25°C の水につけ常温に戻す。すると圧力ゲージに気体の圧力が表示される。これを記録し、表示された圧力はすべて CO_2 とみなして、グラファイトの量を計算する。最後に Fe 触媒を 1mg 入れたグラファイト反応管にこのガスを液体窒素で冷却することにより移動させ、 $\text{C}:\text{H}=1:2.2$ の割合で水素を供給する。そしてグラファイト反応管を 650°C で6時間加熱し CO_2 を還元し、 Fe 触媒上にグラファイトを生成する(鉄触媒水素還元法)(Klouda 1984, Kitagawa 1993, Mcnichol 1992)。

生成したグラファイトは真空ラインに取り付け、20分以上水分を除去した後、 Fe 触媒ごと秤量し重さを記録する。その後、上記の方法で得られたグラファイト・鉄混合試料は、ミキシング後、内径 1.0mm のアルミニウム製カソードに一定圧力でプレスし、AMSによって $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定する(Verlouteren 1992, 1997)。

これらの操作で得たデータから、 CO_2 化率、回収率、グラファイト化率、グラファイト量を計算する。尚、実験手順の詳細については APPENDEX をご参照いただきたい。

< CO_2 化率>

- ① 試料の炭素含有率を元素分析で測定する。グラファイト化する試料の重量を測定し、炭素分析装置や CHN 元素分析計で求めた炭素含有率から試料の炭素絶対量を計算する。
 - ② CO_2 化された試料中炭素は真空ラインで精製される。精製された CO_2 のガス圧を測定し、気体の状態方程式から炭素量を算出する。
- ①と②の比(②/①)が CO_2 化率である。通常 NIES-TERRA では 100% 前後の値が得られている。

<グラファイト化率>

- ① ライン操作の最後に測定したガス圧から求めた炭素量(CO_2 化率の②と同じ)
 - ② 生成したグラファイトの重量
- ①と②の比(②/①)がグラファイト化率である。通常 NIES-TERRA では 90% くらいのグラファイト化率が得られている。

<回収率>

- ① 試料の炭素含有率(CO_2 化率①と同じ)
 - ② ライン操作の最後に測定したガス圧から求めた炭素量(CO_2 化率の②と同じ)
- ①と②の比(②/①)が回収率である。通常 NIES-TERRA では $80\sim90\%$ の回収率が得られている。

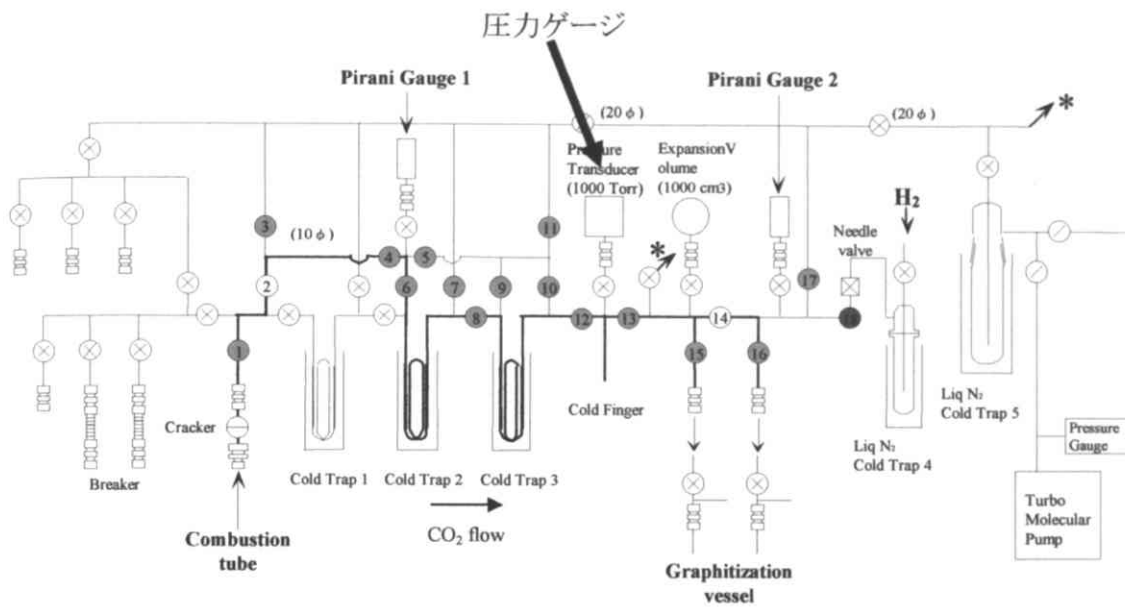


Fig.3-2-3 NIES-TERRA の真空ライン

3.2.3 測定の精度と真度

測定の精度と真度の検討については遠藤が行っている（遠藤、2003）。試料として ^{14}C 測定の標準物質である HOxII（NIST: SRM4990C）を使用し、3.2.2 で述べた方法を用いて、グラファイト精製を行った。結果を Table 3-2-1 に示す。

Table 3-2-1 Hox II を用いたライン操作の精度と真度(遠藤、2003)

サンプル数	CO ₂ 化率 (%)	グラファイト化率 (%)	回収率 (%)	pMC
10	101.14 ± 0.66	89.6 ± 1.7	90.80 ± 0.73	134.21 ± 0.21

HoxII の CO₂ 化率及び回収率は非常に良い値が得られた。HOxII の認証値は 134.07 pMC であり、それに非常に近い値が得られた。また、熊本らの NIES-TERRA での真空ライン操作の報告とよく一致した。

参考文献

H.Kume et al., (1997) The AMS facility at the National Institute for Environmental Studys (NIES), Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 123:31-33

K.Matsumoto et al., (2001) Compound specific radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ measurement of fatty acids in a continental aerosol sample. *Geophysical research letters*,28:4587-4590

M.Uchida et al., (2000) Isolation of individual fatty acids in sediments using preparative capillary gas chromatography (PCGC) for radiocarbon analysis at NIES-TERRA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*,172:583-588

Sheng Wen et al., (2005) Development of a Compound-Specific Isotope Analysis Method for Atmospheric Formaldehyde and Acetaldehyde. *Environmental Science & Technology*,39:6202-6207

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

柴田健 (2004) 東京大学大学院新領域創成科学研究科、修士論文

松本公平ら (2002) 分子レベル放射性炭素年代測定法と地球化学・環境試料への応用、地球化学 36:149-159

第4章 室内空气中アセトアルデヒドの捕集

第1節 緒言

第3章では AMS 法を用いた $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定の実験原理や実際の手順について述べた。本章では、その $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するために必要な炭素量 1 mg に相当する室内空气中のアセトアルデヒドを捕集する方法について述べる。

第2節 目的

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定を行うために適当な捕集方法の検討、捕集管の作成、測定条件の検討を行うことを目的とした。

第3節 捕集方法の決定

室内空气中アセトアルデヒドを捕集する方法としては誘導体化試薬を含む吸着剤を用いて、アセトアルデヒドを誘導体化して固相捕集するのが一般的である。誘導体化試薬としては 2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH) や o-(4-trifluoromethoxybenzyl)-hydroxylamine (TFBA)、o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBHA)、2,3,4,5,6-pentafluorophenyl hydrazine (PFPH) などがある。その中でも、感度や選択性に優れている 2,4-DNPH は広く用いられている。本研究ではアセトアルデヒドを単独で捕集できることが望ましいが、非常に不安定な物質であるため、安定性の高い、アセトアルデヒド-DNPH としてヒドラゾン化して捕集することに決定した。アセトアルデヒドの DNPH 化反応式を Fig.4-3-1 に示す。

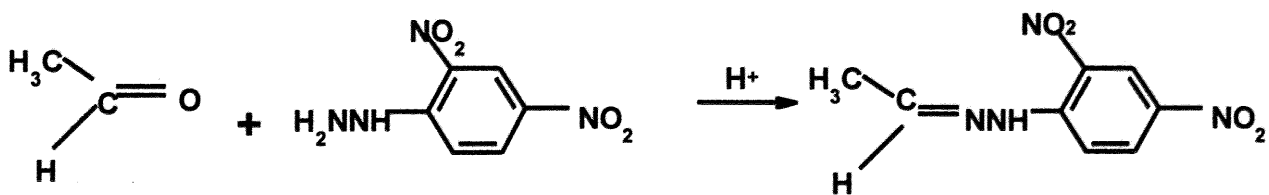


Fig.4-3-1 アセトアルデヒドの DNPH 化反応式

第4節 捕集剤の安全性

4.4.1 目的

第3節に述べたように、室内空气中アセトアルデヒドを捕集する際に DNPH 誘導体化することとしたが、この誘導体はアセトアルデヒドの安定化の点では優れているが、2,4-DNPH 自体が危険物に分類されるやや不安定な性質を持つ物質である。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定の前処理の段階において、アセトアルデヒド-DNPH

誘導体は真空かつ高温の条件下にさらされるため、爆発等の危険がある可能性がある。そこで安全性を確かめるべく、爆発性に関して実験を行った。

4.4.2 評価方法について

爆発危険性評価法として、熱危険性試験（密封セル式示差走査熱量測定：SC-DSC）、小ガス着火性試験、BAM摩擦感度試験をいった。本評価は(独)産業技術総合研究所、爆発安全研究センター、爆発利用環境安全研究チームの和田有司主任研究員、加藤勝美研究員の協力により行われた。

<密封セル式示差走査熱量測定(SC-DSC)>

DSCの特徴は、約2 mg程度の少量の試料で分解開始温度(T_{DSC})および分解熱量(Q_{DSC})の情報が得られることである。セルを密封することにより試料の蒸発、昇華による測定値の影響を排除する測定手法である。

本試験は固体または液体物質の温度上昇に伴う熱分解反応等の発熱特性（分解熱量および分解開始温度など）を測定するものであり、それにより試験物品の火災・爆発性を推定する。なお、消防法第5類危険物の爆発危険性の判定試験に採用されている。発熱開始温度(T_{DSC})からは熱分解の起こりやすさ、発熱量(Q_{DSC})からは熱分解時の発生熱量が、発熱ピークの形状からは熱分解の激しさに関する情報が得られる。

4.4.3 方法

2,4-DNPH 試薬（和光純薬製）は50%含水した状態で配給されているため、まず窒素噴きつけにより乾燥させ、その後約160℃で1時間加熱し、十分に室温に戻してからすべての試験を行った。SC-DSCは2 mg程度の試料で測定を行った。BAM摩擦感度試験は国連の試験法に則って、同様の試験を6回行った。小ガス着火性試験は10秒以内に着火した場合に着火性ありと判定するもので、これも6回行った。

4.4.4 結果及び考察

密封セル式示差走査熱量測定（SC-DSC）は結果として、 $T_{DSC}=234.1^{\circ}\text{C}$ 、 $Q_{DSC}=1.63\text{ kJ/g}=388.09\text{ cal}$ の値が得られた。TNTで $Q_{DSC}=1300\text{ cal}$ 程度であることから、その爆発性は1/4程度である。

BAM摩擦感度試験は、大きな変化は見られず、国連試験の7級に値し、最も危険性の低い結果となった。小ガス着火性試験は6回行ったうち、10秒以内に2回ほど着火したため、着火性ありと判定した。

結論は決して安全とは言い切れないが、使用量が少量であること、燃焼時にヒトが近づかないことから、問題はないと判断した。より安全性を高めるために、試料になるべく重なりがないように扱うことに留意して以後の実験を行うこととした。

第5節 捕集管の作成

4.5.1 アセトアルデヒド-DNPH 必要量

AMS法で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定するためには炭素量1mg程度必要となる。アセトアルデヒド-DNPHの分子量は224.17 (H_2O M.W. 18.015、アセトアルデヒド M.W. 44.05、2,4-DNPH M.W. 198.14 を用いて算出)であり、1molあたりの炭素数は8である。炭素のM.W. 12.011を用いて、アセトアルデヒド-DNPHの炭素1mg相当量は

$$\frac{1 \times 10^{-3} \times 224.17}{12.011 \times 8} = 2.33 \text{ mg} (1.04 \times 10^{-5} \text{ mol})$$

と算出され、アセトアルデヒドを室内空気中から $1.04 \times 10^{-5} \times 44.05 = 4.58 \times 10^{-4} \text{ g}$ 集める必要があり、そのアセトアルデヒドと反応する2,4-DNPH量は同様にして $2.33 \times 10^{-3} \text{ g}$ であることが分かった。

4.5.2 捕集剤必要量

日本国内における夏の新築戸建の室内空気中低級アルデヒド類濃度の報告(立野ら、2001)を元にして、2,4-DNPH coated silica gelを充填した捕集管で、アセトアルデヒドを $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定への必要量を集めた場合、どれくらいの2,4-DNPHが必要になるのかを算出した。なお同報告では冬の室内濃度の調査も行っているが、夏の方が高濃度であるため、夏の室内濃度を計算に利用した。調査された10軒の室内空気中低級アルデヒド類濃度についてそれぞれ計算し、その最大値に必要な2,4-DNPH量の2倍量は49.13 mg、2,4-DNPH coated silica gel (2,4-DNPH量 3 mg/350 mg silica gel、60-100 mesh, sigma-aldrich製)量としては5.73 gと計算されたことから、6 gの2,4-DNPH coated silica gelを充填することに決定した。

4.5.3 捕集管の作成

60 ml SPE Tube (sigma-aldrich製)に20 gの2,4-DNPH coated silica gelを充填した場合、圧力損失は2.25 kPa at 1.5 L/min (sigma-aldrich社のご協力による)である。流量10 L/minで捕集、充填する2,4-DNPH coated silica gelは6 g、使用するローボリュームエアーサンプラー(携帯用ローボリュームエアーサンプラー、SL-15P、柴田科学製)の最大吸引圧が30kPaであることを考慮した結果、この圧力損失では問題ないと結論づけた。

よって2,4-DNPH coated silica gelを60 ml SPEチューブに6 g (2,4-DNPH量 約51 mg)充填したものを $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用の大容量捕集管とした (Fig.4-5-1 参照)。

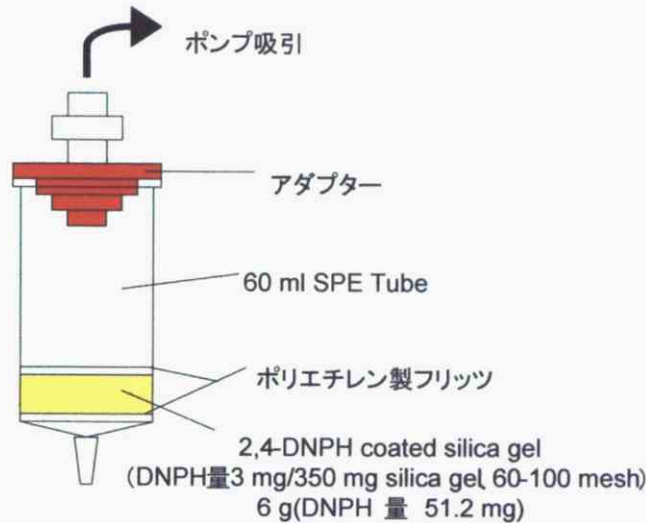


Fig.4-5-1 作成した ^{14}C 測定用大量捕集管

第 6 節 捕集条件の決定

全国の一般住宅のアセトアルデヒドの室内濃度の平均値 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (神野ら、2005) を基準とし、ローボリュームエアースンプラーを用いて流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ で捕集した場合、炭素 1 mg 相当量のアルデヒド-DNPH を集めるためには、38 時間 20 分かかる (室内濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と仮定した場合 7 時間 40 分)。従って、実際に室内環境で捕集する際には、携帯用ローボリュームエアースンプラーを用いて、流量 $10 \text{ L}/\text{min}$ で 24 時間ずつ、出来る限り 2 日以上捕集することとした。溶媒抽出はアセトニトリル 250 ml で自然流下抽出し、ロータリーエバポレーターを用いて 10 ml 程度に減容化し、窒素吹き付けにより 10 ml に調製し、褐色バイアル瓶に移し、冷凍保存することとした。

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用の捕集と同時に、室内空気中アセトアルデヒド濃度の確認のために、パッシブサンプラー (DSD-DNPH, sigma-aldrich 製) を用いた濃度測定も行うこととした。抽出はアセトニトリルで自然流下抽出し、 5 ml に調製することとした。

濃度測定用のサンプリングは、当初、Active sampling 法で、ミニポンプ (MP- Σ 300, 柴田科学製)、アクティブサンプラー (LpDNPH S10, sigma-aldrich 製) を用いて、流量 $0.5 \text{ L}/\text{min}$ 、24 時間捕集を予定していたが、未入居新築住宅で行った予備実験で破過が起ることが確認されたため、Passive sampling 法による濃度測定用捕集を採用した。

第 7 節 2,4-DNPH の pMC と補正式の作成

4.7.1 目的

室内空気中アセトアルデヒドを 2,4-DNPH で誘導体化し、捕集することが本章第 3 節で決定された。この誘導体化したアセトアルデヒド-DNPH 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 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 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を算出することとした。本節では捕集剤である 2,4-DNPH 自体の pMC を導くことを目的とした。

4.7.2 方法

主な流れを Fig.4-7-1 に示す。まず 2,4-DNPH coated silica gel を 60 ml SPE チューブ (sigma-aldrich 製) に充填し、アセトニトリルで 2,4-DNPH を抽出した。抽出液を窒素吹き付けにより濃縮し、NIES-TERRA のクリーンルーム内で、あらかじめ秤量した石英燃焼管のインナーチューブに窒素吹き付けにより乾固させた。その後第 3 章に示した遠藤らの方法に従い、AMS のための試料調整を行い、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定し、pMC を算出した。

なお 2,4-DNPH の pMC の測定は 2 回行った。1 回目は 2,4-DNPH coated silica gel を 5 g (2,4-DNPH 中炭素 約 5 mg 分)、60 ml チューブにつめ、アセトニトリル 30 ml で抽出、窒素吹き付けにより 10 ml 程度まで濃縮し、3 本のインナーチューブにそれぞれ 2,4-DNPH 中炭素が 1 mg ずつになるよう、秤量しながら乾固させた。2 回目は 2,4-DNPH coated silica gel を 2 g ずつ 60 ml チューブに充填した捕集管を 5 本作成し、50 ml アセトニトリルでそれぞれ抽出後、ロータリーエバポレーターで 1 滴程度まで濃縮したのち、酢酸エチル 6 ml 程度にそれぞれ転溶し、5 本のインナーチューブにそれぞれ 2,4-DNPH 中炭素が 1 mg ずつになるよう、秤量しながら乾固させた。

4.7.3 結果及び考察

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定結果、算出した pMC を Table 4-7-1, 4-7-2 に示す。1 回目と 2 回目の pMC 値では僅かに差がある。この原因としては、使用した溶媒の違い (1 回目はアセトニトリル、2 回目は酢酸エチル) や操作過程におけるごく微量の汚染が考えられるが、各測定においてばらつきが少ないこと、差が非常に小さいことから実用上に問題はないと結論づけた。

2,4-DNPH 中の炭素の pMC はほぼ一定の値を持つことが分かったことから、アセトアルデヒド-DNPH 全体の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ から DNPH 由来の分を補正してアセトアルデヒドの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を推定することが可能であると判断した。よって補正式は以下の式から導かれる。

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

上記の式の $pMC_{2,4\text{-DNPH}}$ に 2 回の DNPH の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定値から算出した pMC の平均値である 2.42 (± 0.34) を代入して補正式は

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

と表わされる。

本研究では 2,4-DNPH coated silica gel からアセトニトリルで溶出したものを 2,4-DNPH サンプルとし、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定により pMC を算出した。しかし 2,4-DNPH のみの pMC を出すためには、2,4-DNPH 抽出物を後の章に記載した実際の新築未入居住宅に適用した分取・精製方法を経て、2,4-DNPH を完全に単離した上で $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定するべきである。念のため、捕集管からアセトニトリルで抽出した 2,4-DNPH サンプルを HPLC で分析したところ、アセトン-DNPH がトラベルブランク以下に検出される程度の汚染であった。さらにインナーチューブに乾固させる際に用いた酢酸エチルを 2,4-DNPH と同様の方法でインナーチューブ内に乾固させ、燃焼させた後 CO_2 圧を測定したが、2,4-DNPH の pMC に影響を与えるほどの値は得られなかった。よって 2,4-DNPH のみの pMC と今回測定した 2,4-DNPH の pMC との間に大きな差異はないと考えた。

なお、天然由来のアセトアルデヒドをヒドラゾン化したアセトアルデヒド-DNPH は理論的に 100 pMC に近い値になり、同様に化石燃料由来のアセトアルデヒドをヒドラゾン化したアセトアルデヒド-DNPH は 0 pMC の値が得られるはずであるが、本研究ではこの確認を行っていない。今後確認する必要がある。

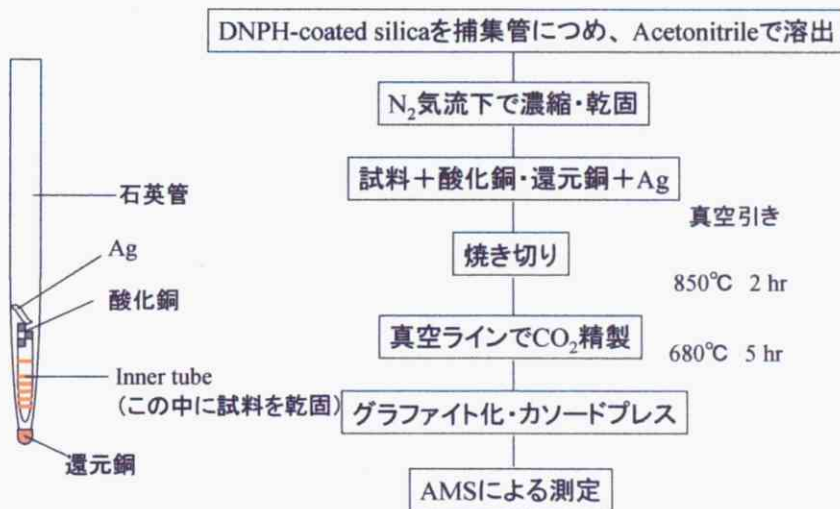


Fig.4-7-1 DNPH の pMC を求めるための実験フロー

Table 4-7-1 DNPH の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定結果 (1回目、捕集管内変動)

sample name	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値	pMC	
	mean \pm SD	mean \pm SD	
DNPH-1	$1.90 \times 10^{-14} \pm 1.04 \times 10^{-15}$	2.07	
DNPH-2	$1.89 \times 10^{-14} \pm 3.42 \times 10^{-16}$	2.05	2.04 \pm 0.04
DNPH-3	$1.83 \times 10^{-14} \pm 9.72 \times 10^{-16}$	1.99	

Table 4-7-2 DNPH の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定結果 (2回目、捕集管間変動)

sample name	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 値	pMC	
	mean \pm SD	mean \pm SD	
DNPH-4	$2.36 \times 10^{-14} \pm 6.26 \times 10^{-16}$	2.60	
DNPH-5	$2.65 \times 10^{-14} \pm 6.76 \times 10^{-16}$	2.91	
DNPH-6	$2.32 \times 10^{-14} \pm 1.09 \times 10^{-15}$	2.58	2.65 \pm 0.17
DNPH-7	$2.44 \times 10^{-14} \pm 8.26 \times 10^{-16}$	2.70	
DNPH-8	$2.21 \times 10^{-14} \pm 9.10 \times 10^{-16}$	2.45	

参考文献

Steven Sai Hang Ho et al., (2004) Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method. *Environmental Science&Technology* 38:862-870

MSDS 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/d7464.htm>

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

火薬学会 編 (1999) エネルギー物質ハンドブック

環境庁大気保全局大気規制課 (1997) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル

熊谷一清 監修 (2002) Waters Sep-Pak DNPH シリーズ アルデヒドサンプラーマニュアル～大気/室内環境/自動車排ガス/悪臭/建材～ 2002-2003 年改訂版

立野英嗣ら (2001) 新築住宅における室内空気中の化学物質濃度、*札幌市衛研年報* 28:64-72

第5章 分取条件の確立

第1節 緒言

第4章で室内空気中アセトアルデヒドをヒドラゾン化して、アセトアルデヒド-DNPHとして捕集し、抽出するという条件が確立された。本章ではアセトアルデヒド-DNPHを、室内空気中に存在し2,4-DNPHによって誘導体化されることにより捕集されたアセトアルデヒドを含む多くのアルデヒド・ケトン類やその他吸着した他物質から単離し、アセトアルデヒド-DNPHのみAMSによる $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定のための試料調整に持っていく段階にするための、単離手法の確立について述べる。

第2節 目的

アセトアルデヒド-DNPHを単離するために、分取LC・PCGCの条件の決定、単離に伴う濃縮・精製過程について検討することを目的とした。

第3節 HPLCを用いた基礎検討

5.3.1 目的

本節ではヒドラゾン化によって得た室内空気からの捕集物から、アセトアルデヒド-DNPHだけを分離するための手段として、まずアセトアルデヒドの室内濃度測定法として汎用されているHPLCで条件検討することを目的とした。前章で確立した条件を用いて未入居新築住宅で捕集・溶媒抽出したサンプルや濃度測定用に捕集したサンプルをHPLCにより多波長域で検出し、3D表示でアセトアルデヒド-DNPH以外の物質がどのように検出されるのかを確認し、HPLCによる分取条件を確立する。

5.3.2 方法

室内空気中アセトアルデヒドの測定は環境庁の有害大気汚染物質測定方法マニュアルに準じて行った。Mix STD (アセトアルデヒド-DNPHを含む15成分のカルボニル化合物DNPH誘導体標準、sigma-aldrich製)でまず条件検討を行い、次に実サンプルで検討した。実サンプルは、一般住宅で、アクティブサンプラー(LpDNPH S10, sigma-aldrich製)をミニポンプ(MP-Σ300, 柴田科学製)に接続し、0.5 L/minで24時間室内空気を捕集し、5 mlのアセトニトリルで自然流下抽出して得たものと、前章で作成した $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 測定用捕集管を用い、確立した条件(10 L/min、24時間サンプリング)で未入居新築住宅にて捕集し、250 mlのアセトニトリルで抽出、ロータリーエバポレーターで50 mlまで濃縮したものの2種類とした。

<3D 表示による他物質の検出>

実サンプルを HPLC (HP1100 シリーズ, Agilent 製) 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 (6.327 分) 付近に他物質の吸収がないかどうか検索した。濃度測定用の HPLC 条件を Table 5-3-1 に示す。

<分取時間の検討>

Mix STD を用いて、分取時間の検討を行った。検量線作成時に用いた各物質の検出時間を基準 (± 0) とし、delay time の検討を行った。 ± 0 、delay +5 sec、+10 sec、+15 sec、+20 sec のタイミングでそれぞれ分取し、再度 HPLC で測定、回収率を求めた。

<injection 濃度及び gradient の検討>

実際に injection するであろう濃度での分取を検討した。サンプルは $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用に未入居新築住宅でサンプリングしたものを用いた。サンプルすべてを injection するとなると、50 ml まで濃縮したサンプルでは、1 回の injection 量が 50 μl であるので、1000 回の分取が必要となる。この濃度をまず HPLC に供した。

<乾固がサンプルに与える影響>

乾固による、アセトアルデヒド-DNPH の安定性を検証した。濃度既知の Mix STD 溶液をバイアル瓶に一定量とり、窒素吹き付けにより完全乾固させ、アセトニトリルに再溶し、HPLC で測定、回収率を求めた。

Table 5-3-1 HPLC 条件

装置: HPLC (Hewlett Packard 1100 Series)
カラム: Mightsil DNPH (250 mm \times 4.6 mm)
移動相: $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=65:35(\text{v/v})$
カラム温度: 35 $^\circ\text{C}$
流速: 1 ml/min
注入量: 10 μl
検出器: UV(360 nm)*

*濃度測定時には UV(360 nm)のみで検出したが、3D 表示による多波長解析時にはダイオードアレイ検出も併用し、190 ~950 nm 間のすべての波長を検出できるよう設定した。

5.3.3 結果及び考察

<3D 表示による他物質の検出>

一般住宅で捕集したサンプルと Mix STD のクロマトグラムの比較を Fig.5-3-1 に示す。一般住宅のクロマトグラムにのみ、アルデヒド-DNPH の保持時間の直前に 210 nm の吸収を持つピークが見られる。さらに、未入居新築住宅のサンプルにも一部このような傾向が見られたことから、HPLC のみではアセトアルデヒドの完全な単離が難しいと結論付けた。

<分取条件の検討>

delay time の検討結果を Table 5-3-2 に示す。得られた回収率は delay なしで 103.7%、+5 sec で 96.1% であったが、+10 sec 以降では非常に低かった。アセトアルデヒド-DNPH の検出時間直前に他物質のピークが検出されることも考慮して、delay time は+3 sec を用いることとした。

<injection 濃度及び gradient の検討>

HPLC に供した結果、検出時間やピークの分離に問題はなかったが (data not shown)、その後に injection したアセトニトリル (ブランク) に汚染が見られたために gradient プログラムを組んだ。gradient プログラムは主な化合物ピークが検出されない 10~15 分までをアセトニトリル 100% にして、15~25 分で元の溶媒比に戻し、安定させた。決定した分取条件を Table 5-3-3 に示す。

<乾固がサンプルに与える影響>

結果を Table 5-3-4 に示す。Mix STD 0.6 µg/ml の検討では 101.5%、Mix STD 3 µg/ml を用いた検討では 99.8% の回収率が得られた。よって完全に乾固することによるアセトアルデヒド-DNPH への影響はないと判断した。

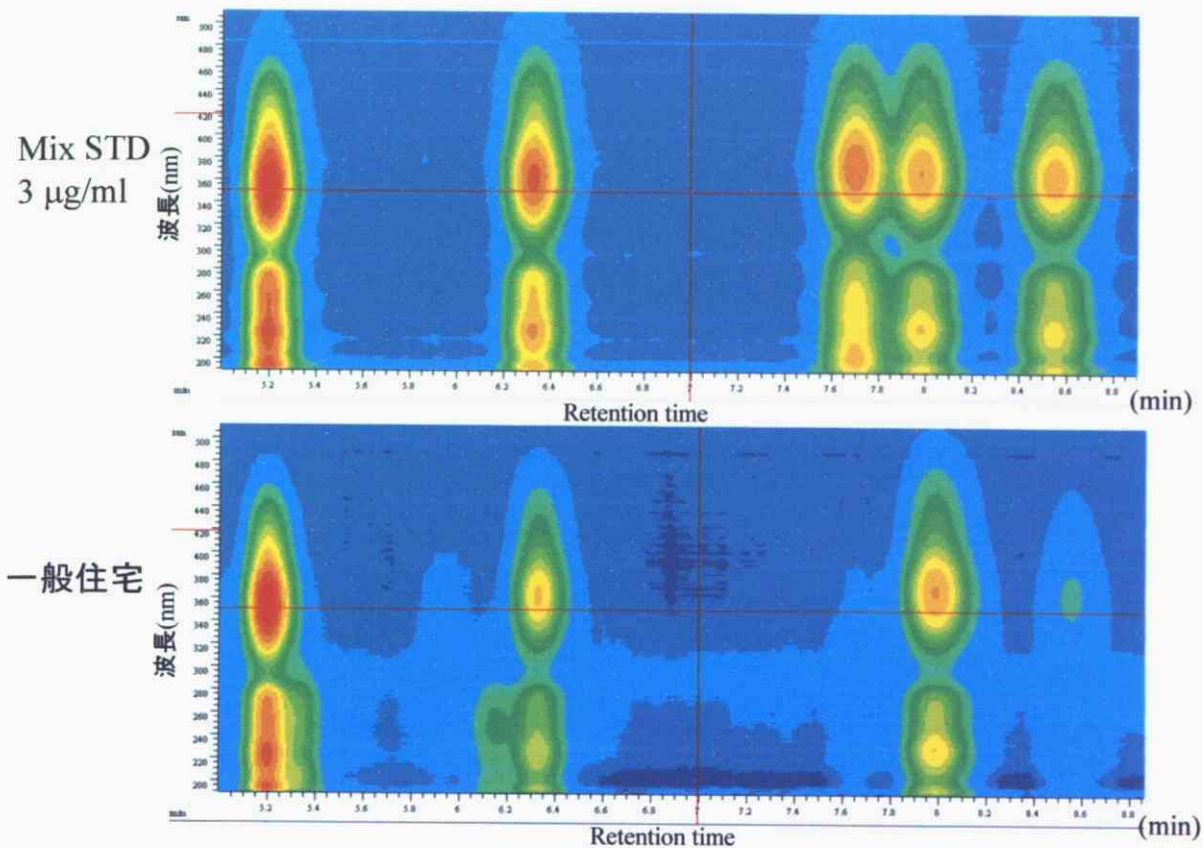


Fig.5-3-1 一般住宅で捕集したサンプルと混合標準溶液のクロマトグラムの比較
(HPLC, 3D 表示, 波長域は 190~950 nm、6.3 分あたりに検出されているのがアセトアルデヒド-DNPH)

Table.5-3-2 HPLC を用いた分取検討(delay time について)

		Recovery rate (%)					
		time	No delay	+5 sec	+10 sec	+15 sec	+20 sec
DNPH derivatives							
—	4:00-	—	—	73.6	94.6	99.7	
Formaldehyde	4:58-5:39	100.5	100.1	26.8	6.1	0	
Acetaldehyde	6:03-6:37	103.7	96.1	35.0	5.1	3.7	
Acetone	7:22-8:14	97.0	95.0	35.6	15.9	6.5	
Acrolein		96.0	98.2	98.8	98.4	96.8	
Propionaldehyde	8:14-8:54	95.5	96.7	13.9	18.4	5.4	

Table 5-3-3 HPLC による分取条件

装置: HPLC (Hewlett Packard 1100 Series)

カラム: Inertsil PREP-ODS (10 I.D. × 250 mm)

移動相: %A = CH₃CN

Gradient program	
Time (min)	%A
0	65
10	100
15	65

カラム温度: 35°C

流速: 5 ml/min

注入量: 50 µl

検出器: UV(360 nm)

Table 5-3-4 窒素吹き付けによる乾固の回収率に与える影響

DNPH derivatives	Recovery rate (%)	
	Mix STD(0.6 µg/ml)	(3 µg/ml)
Formaldehyde	100.6	99.7
Acetaldehyde	101.5	99.8
Acetone	101.2	99.2
Acrolein	103.7	100.8
Propionaldehyde	102.3	105.6

第4節 GC/MS を用いての基礎検討

5.4.1 目的

GC による分取でアセトアルデヒド-DNPH の単離が可能かどうか基礎検討を行うことを目的とする。

5.4.2 方法

第3節で用いた一般住宅及び未入居新築住宅の室内空気のサンプルを使用した。アセトニトリルで抽出して HPLC 測定用溶液とするまでの手順は同様である。環境庁の有害大気汚染物質測定方法マニュアルと Ji-Zhou Dong らの報告 (2004) を参考に、GC/MS の測定条件を検討した。

<GC のみによる単離方法の検討>

アセトニトリルで抽出したサンプルは未反応の 2,4-DNPH を取り除くために強カチオン交換樹脂 (非売品, sigma-aldrich 製) に通液し、窒素吹き付けにより 1 滴程度まで濃縮した。その後酢酸エチルに転溶し、GC 分析用のサンプルとした。強カチオン交換樹脂通液前後の回収率を求めた。

<HPLC と組み合わせた単離方法の検討>

アセトニトリルで抽出したサンプルを前節で確立した HPLC の分取条件に従い分取した。分取液を HPLC にて濃度測定し、その後分取液をロータリーエバポレーターで濃縮し、アセトアルデヒド-DNPH 濃度として 100~200 $\mu\text{g/ml}$ となるように酢酸エチルに転溶した。その後 GC/MS (QP5050A, 島津製作所製) により分析した。GC/MS の測定条件は Table 5-4-1 に示す。

Table.5-4-1 GC/MS の測定条件

装置: GC/MS(QP5050A, SHIMAZU)

カラム: Equity-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm film

thickness, supelco)

キャリアー: He 2 ml/min

注入方法: スプリットレス

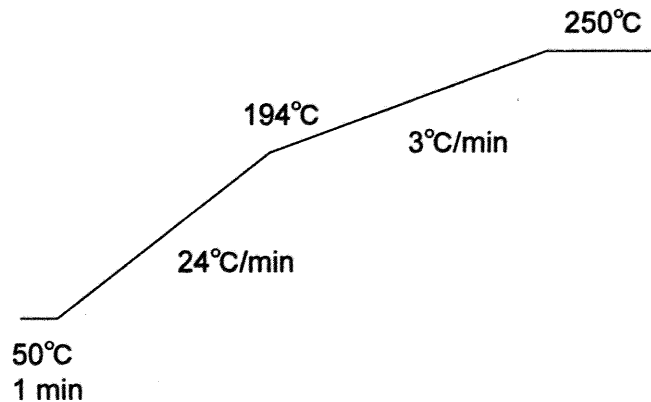
注入口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

インターフェース温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

イオン化電圧: 70 eV

検出: スキャン

注入量: 1 μl



5.4.3 結果及び考察

強カチオン交換樹脂通液後の回収率が非常に低かったため (data not shown)、GCのみでのアセトアルデヒド-DNPH の効率的な単離は難しいと結論づけた。一般住宅及び未入居新築住宅で捕集したサンプルをHPLCにより分取し、GC/MSで分析した結果をFig.5-4-1、Fig.5-4-2に示す。TICの比較では実サンプルから得たHPLCによる分取を行ったアセトアルデヒド-DNPH分画に他物質のピークが見られた。さらに実サンプルのアセトアルデヒド-DNPHのマスペクトルがSTDのそれと完全に一致していることから、HPLCのみによる分取では不完全であり、HPLC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。

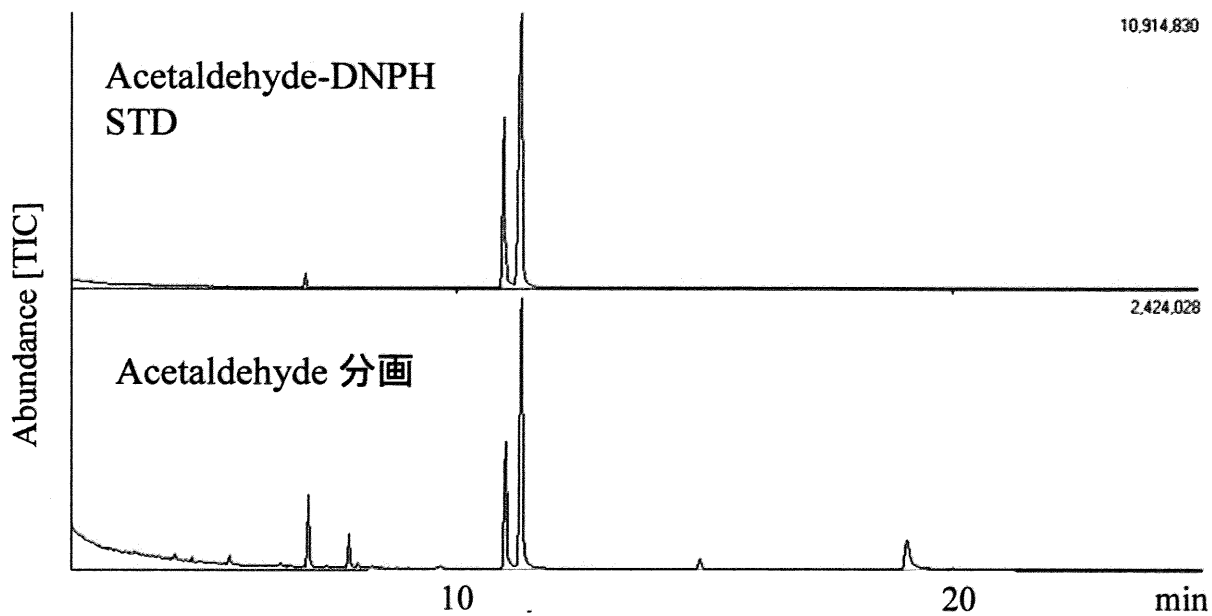


Fig.5-4-1 HPLC 分取後のアセトアルデヒド-DNPH 分画と STD の TIC の比較

Acetaldehyde-DNPH STD



Acetaldehyde 分画



Fig.5-4-2 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

第5節 分取 LC の条件確立

5.5.1 目的

第3節では HPLC を用いてどこまでアセトアルデヒド-DNPH の単離が可能かといった基礎検討を行った。さらに第4節で HPLC と GC を組み合わせればアセトアルデヒド-DNPH を室内空気捕集物から完全に単離できることを示した。本節では HPLC と GC を組み合わせて分取・精製することを前提とし、大量分取可能な HPLC を用いて実際的な条件検討を行うことを目的とする。

5.5.2 方法

HPLC 分取システム (PLC561, GL サイエンス製) を用いて検討を行った。HPLC であらかじめ検討した条件を設定し、検出時間の確認を STD (Acetaldehyde-DNPH 誘導体化前濃度で 1 mg/ml、sigma-aldrich 製) で行った。その後、自動的に設定されている delay time が正しいかどうか確認した。

< injection 量の検討 >

検出時間の確認などは HPLC での分取条件と同様、50 μ l の injection 量で行った。さらに一回の分取量を増やすために、実サンプルを用いて 250 μ l、500 μ l での条件検討を行った。

< 分取時間の決定 >

STD による検出時間が 6.76-7.26 分であったため、6.7-7.4 分をアセトアルデヒド-DNPH の分取時間とし、さらにその前後を 6 秒ずつに区切って分析時間中のすべてを分取しておき、HPLC で各分画を分析した。

その後実サンプルで同様の検討を行った。

5.5.3 結果及び考察

HPLC で基礎検討を行い、確立した分取 LC の測定条件を Table 5-5-1 に示す。設定された delay time は正しいことが確認された。

< injection 量の検討 >

500 μ l の injection 量では、検出時間の大きなずれやピークの分離が悪かった。injection 量 250 μ l では、injection 量 50 μ l の場合と比較すると、ピーク幅はやや大きくなるものの、ピークの分離に問題はなく、検出時間のずれもほとんど見られなかった。よって以降の検討はすべて injection 量 250 μ l で行うこととした。

<分取時間の決定>

まず STD で行った検討により、HPLC で各分画を分析したところ、アセトアルデヒド-DNPH 分画 (6.7-7.4 分) の直前の 6.6-6.7 分の分画にアセトアルデヒド-DNPH が検出された。さらに、アセトアルデヒド-DNPH 分画にはアセトアルデヒド-DNPH 以外の物質も検出された。

次に STD と同じ分取時間設定で実サンプルを用いて分取を行ったところ、同様の結果が得られた。より単離度を上げるために、分取時間を 6.7-7.4 分から 6.7-7.3 分に短くし、さらにその分取時間で検出レベル 10 mV 以上のみを分取する設定を加えた。この条件で繰り返し分取 (10 回) 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。よってこの条件を実サンプルでの分取にも適用することとした。

Table 5-5-1 分取 LC 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: CH₃CN:H₂O

gradient program	
Time (min)	%A(CH ₃ CN)
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)

第 6 節 PCGC の条件確立

5.6.1 目的

前節で HPLC 分取システムによる分取条件が確立された。本節では室内空気から集めた捕集物から HPLC 分取システムにより分離した後、アセトアルデヒド-DNPH を完全に単離するために行う GC による分取を、大量かつ連続分取可能な PCGC システム (HP6890GC, GERSTEL) を用いて、実際的な分取条件検討を行うことを目的とする。

5.6.2 PCGC について

PCGC (preparative capillary gas chromatography) システムは GC-FID (HP6890, Agilent)、自動冷却

注入システム (CIS3, GERSTEL)、分取フラクションコレクター (PFC, GERSTEL) などからなる (Fig.5-6-1)。GC カラムで分離された化合物のうち、1%を四方バルブで分離して FID 検出器に導入、化合物のピークの同定を行い、残りの 99%をターゲットを回収する PFC に導入して、必要回数注入を繰り返すことにより、PFC の 7 本の冷却 U 字管でそれぞれ回収する仕組みになっている。

5.6.3 方法

1 回の injection 量は 5 μ l とし、第 4 節で検討した 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の条件検討を行った。さらに injection する試料の濃度について検討を行った。まずアセトアルデヒド-DNPH の STD 500 μ g/ml (誘導体化前濃度、以後検討に用いた STD の濃度はすべて誘導体化前濃度である) により、ピークの検出を確認した。1 mg/ml、2 mg/ml の濃度でも検討を行った。

その後 STD 500 μ g/ml で 20 回シーケンスを組んで、U 字トラップ管から酢酸エチルで溶出し、GC-FID で分析し、回収率を求めた。

さらに回収率向上のために、温度設定 (注入口の温度プログラム、カラムオープン、トラップの温度、PFC の Transfer line、Switching Device の温度)、分析時間、ターゲットを分取するトラップの選択、注入口 (CIS3) の Vent flow の検討を行った。

5.6.4 結果及び考察

確立した PCGC の条件を Table 5-6-1 に示す。検出時間は 14.6 分前後であった。初めに STD 500 μ g/ml で 20 回シーケンスを組んで求めた回収率は 27.68%であった。回収率が低い原因として、トラップのリークや、PCGC による分取時のアセトアルデヒド-DNPH の分解が考えられた。PCGC の FID でピークを検出した時点ではアセトアルデヒド-DNPH の分解は確認できず、分取後トラップから回収したアセトアルデヒド-DNPH を GC-FID で分析した結果、*syn*-アセトアルデヒド-DNPH のピークがほとんど検出されなかったことから、カラムを通過後に PFC により U 字トラップ管に分取されるまでの間に熱分解が起こっている可能性が示唆された。PFC の Transfer line、Switching Device の温度を 280°C から 250°C に変更した結果、回収率は 100.96%となった。STD 500 μ g/ml を用いた繰り返し分取による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。

STD 1 mg/ml、2 mg/ml でも問題なく、検出できたが、検出されるピーク幅が 2 分にわたっていたことから、設定した分取時間では回収率が低下する可能性がある。そのため、実サンプルの PCGC への打ち込みは回収率の高かった 500 μ g/ml (誘導体化前濃度、誘導体化後濃度で 2.53 μ g/ μ l) の濃度で行うこととした。分取時間は連続分取により試料に濃縮が起こる可能性を考慮して幅広く 14-16 分とした。

アセトアルデヒド-DNPH 500 μ g/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。